

# Mikrosystem zur Fließ-Injektions-Analyse in Leiterplattentechnologie

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Informatik und Elektrotechnik

der Universität Rostock

vorgelegt von

Stefan Gaßmann, geb. am 11.11.1970 in Greifswald

aus Rostock

Rostock, den 1.9.2008

**urn:nbn:de:gbv:28-diss2009-0086-5**

Gutachter:

Prof. Dr. sc. techn. Lienhard Pagel, Universität Rostock

Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Scheel, Fraunhofer IZM Berlin

Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus-Jürgen Wolter, Technische Universität Dresden

Tag der Einreichung: 1.9.2008

Tag der Verteidigung: 12.2.2009

## Kurzreferat

Für die Herstellung mikrofluidischer Bauteile haben sich insbesondere die Siliziummikromechanik und die Feinwerktechnik etabliert. Daneben existieren alternative Möglichkeiten, wie die auf der Standard-Leiterplattentechnologie basierende, an der Universität Rostock entwickelte Technologie, mit der es möglich ist, mikrofluidische Baugruppen, die auch elektronische Komponenten enthalten, preiswert und schnell selbst in kleineren Stückzahlen herzustellen. In dieser Arbeit wurde erstmals ein komplexes System, eine so genannte Fließ-Injektions-Analyse (FIA), in den Mikromaßstab transferiert und in der Leiterplattentechnologie realisiert. Die FIA ist ein Verfahren der analytischen Chemie, welches die quantitative Bestimmung von Bestandteilen in Lösungen automatisiert durchführt.

Die Mikro-FIA ist als komplexes monolithisches System ausgeführt und beinhaltet zwei separat steuerbare Pumpen, eine Injektionsstelle, einen Mischkanal und einen fotometrischen Detektor. Der Aufbau besteht aus vier Leiterplatten und einer Folienlage, die in einem Stapel verklebt werden. Die fluidischen Bestandteile sind im Inneren des Stapels angeordnet, während sich die benötigte Ansteuerelektronik auf der Außenseite des Stapels befindet. Das gesamte System hat eine Größe von  $50\text{ mm} \cdot 50\text{ mm} \cdot 4\text{ mm}$ . Mit der realisierten Mikro-FIA ist eine Detektion von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in einem Bereich von  $0,25\text{ mM}$  bis  $10\text{ mM}$  mit einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 1,8\%$  möglich.

Die wirtschaftliche Herstellung von komplexen Systemen erfordert eine hohe Fertigungsausbeute. Innerhalb dieser Arbeit konnte die Ausbeute von  $50\%$  für Einzelkomponenten auf  $90\%$  für das Gesamtsystem dadurch erhöht werden, dass die einzelnen Leiterplatten während des Fügeprozesses passend gemacht wurden und somit spannungsfreie Klebnähte entstanden.

Die Handhabbarkeit des Systems hängt entscheidend von der Blasentoleranz (Robustheit) ab. Mit Hilfe von numerischen Simulationen der Strömung konnte im Rahmen dieser Arbeit ein Detektor gefunden werden, der unempfindlich gegenüber Blasen ist. Die im System verwendeten Pumpen, die auch im Hinblick auf Blasentoleranz optimiert wurden, weisen eine starke Pulsation auf. Als Ergebnis dieser Arbeit kann man feststellen, dass die FIA-Messungen durch diese Pulsation nicht negativ beeinflusst werden. Vielmehr trägt diese zu einer äußerst effizienten Durchmischung bei, wie Beobachtungen und Simulationen des Mischverhaltens zeigen. Die durch die Pulsation entstehenden Artefakte in den Messsignalen sind sogar zur Diagnose von Fehlern im System geeignet.

Die hier erstellte Mikro-FIA belegt, dass es möglich ist, komplexe mikrofluidische Systeme in der fluidischen Leiterplattentechnologie herzustellen, und demonstriert eindrucksvoll die Möglichkeiten dieser Technologie.

## Abstract

Silicon Micromechanics and Precision Mechanics are well-established technologies for building microfluidic parts. An alternative technology that uses printed circuit boards (PCB) has been developed at the University of Rostock. Using this technology, the realization of microfluidic parts that contain also electronic circuits is fast, easy and cheap, even in small quantities. In this doctoral thesis, a system for the Flow-Injection-Analysis (FIA) is transferred to the micro scale and realized using PCBs. The FIA is a method for automated quantitative measurement of components in solutions and has a well-established position in analytical chemistry. For the first time such complex system was build using this PCB-technology.

The micro-FIA so realized is a complex monolithic system containing two separate controllable pumps, one injection point, a reaction channel and one photometric detector. The system is built using four PCBs and one layer of a thin polyimide film. The stack is fixed with epoxy glue. The fluidic components are realized in the middle of the stack while the electronic circuits are placed on one outside. The whole system is 50 mm · 50 mm · 4 mm in size. With the prototypes created it is possible to detect ferric ions in a range of 0,25 mM to 10 mM with a reproducibility of  $\pm 1,8$  %.

An economic production of complex systems requires a very small failure rate in the production process. In this thesis the failure rate in the assembling process in the fluidic PCB technology was reduced significantly from 50 % for single components to about 10 % for the complex system when using a new developed procedure to reduce the mechanical stress in the bond layer.

The applicability of a microfluidic system depends on the robustness and the bubble tolerance. With the help of numerical simulations of the fluid flow, a bubble tolerant detector cell has been designed. The used pumps where also optimized to be bubble tolerant. The pumps produce a very strong pulsation. The results of this thesis show that these pulsations have no bad influence on the FIA-measurements. A simulation of the mixing behaviour in the reaction channel shows that these pulsations are the reason for the very efficient mixing. Furthermore, it is possible to diagnose the system with the pulsation artefacts in the FIA-measurements.

The here created micro-FIA demonstrates that it is possible to realize complex monolithic microfluidic systems using the fluidic PCB technology. It also shows how impressive are the possibilities of this technology.



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit an der Universität Rostock am Institut für Gerätesysteme und Schaltungstechnik der Fakultät für Informatik und Elektrotechnik.

Besonders möchte ich mich bei Prof. Dr. sc. techn. Lienhard Pagel bedanken. Er initiierte dieses Forschungsthema und übernahm als wissenschaftlicher Leiter die Betreuung der vorliegenden Arbeit. Dabei ließ er mir viel Freiheit zur Ausgestaltung und Verwirklichung des Themas und hatte dennoch jederzeit ein offenes Ohr für die Probleme während der Bearbeitung. Durch seine vielfältigen fachlichen Anregungen, Hinweise und Ideen hat er entscheidend zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen.

Ich möchte mich bei den Mitarbeitern des Institutes für die Unterstützung und das kollegiale Arbeitsklima bedanken. Mein besonderer Dank gilt dabei Frau Wederka und Herrn Otto, die auch die ausgefallensten Ideen in der Leiterplattenfertigung umgesetzt haben. Herrn Josupeit danke ich für die Unterstützung bei der Fertigung der Prototypen, Frau Lange für die Anfertigung der Röntgenspektroskopie.

Danken möchte ich auch allen Studenten, die mich unterstützt haben und deren Studienarbeiten, Diplomarbeiten und Projektseminare ich betreuen konnte. Mein besonderer Dank gilt hier Ingo Ibendorf, Sebastian Kintscher und Ingmar Kirchner.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, allen voran meinen Eltern. Ihnen verdanke ich sehr viel, unter anderem meine nimmer ruhende Neugier, die für einen Forscher ungemein nützlich ist

Ein besonderer Dank gilt meiner Frau, die während der ganzen Promotionszeit eine zuverlässige Stütze war. Ich danke ihr für ihre Geduld und Unterstützung, aber auch für den Ansporn, nicht zuletzt dadurch, dass sie schon lange promoviert ist. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen bzw. noch lange nicht fertig.

Meiner Tochter Emilia danke ich für die spannende Abwechslung, für die immer neuen Herausforderungen und die Möglichkeit, mit ihren Augen die Welt neu zu entdecken und auch mal ganz kindisch zu sein.



## INHALTSVERZEICHNIS

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....	IX
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	XII
TABELLENVERZEICHNIS .....	XIV
1 Einleitung.....	1
2 Die Fließ-Injektions-Analyse .....	5
2.1 Prinzip der FIA .....	5
2.2 Charakteristische Parameter der FIA .....	8
3 Stand der Technik in der leiterplattenbasierten Mikrofluidik .....	11
3.1 Leiterplattenbasierte Technologien zur Herstellung von Mikrofluidik .....	15
3.2 Fluidische Leiterplattentechnologie der Universität Rostock.....	18
3.3 Komponenten der fluidischen Leiterplattentechnologie .....	20
4 Die Verbindungstechnologie .....	23
4.1 Grundlagen des Klebens .....	24
4.2 Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Klebkraft.....	25
4.3 Untersuchungen zur Erhöhung der Klebkraft.....	26
4.3.1 Vorbehandlung.....	27
4.3.2 Verformungen des Basismaterials .....	28
4.4 Das optimierte Kleberezept.....	31
4.5 Alternative Klebetechnologien.....	32
4.5.1 Silikonkleber MED4930.....	32
4.5.2 Pressure Sensitive Adhesives .....	33
4.5.3 Verbinden mit Lötstopplaminat .....	34
4.6 Zusammenfassung.....	34
5 Konzeption der Mikro-FIA .....	37
5.1 Auswahl einer Beispieldetektion .....	38
5.2 Konzept der Mikro-FIA.....	39
5.3 Nutzung der Mikro-FIA für weitere Detektionen.....	44
6 Erarbeitung von Lösungsmöglichkeiten für die Komponenten.....	45
6.1 Die Fluidik.....	45
6.1.1 Die Pumpen.....	47
6.1.1.1 Optimierungskriterien der Pumpen.....	49
6.1.1.2 Praktische Optimierung der Pumpen.....	52
6.1.2 Die Injektion.....	56
6.1.3 Die Reaktionsstrecke.....	59
6.1.4 Der Detektor .....	62
6.1.5 Das Reagenzreservoir .....	67
6.1.6 Die Probennahme .....	68
6.2 Realisierung der Steuerung der Mikro-FIA.....	70
6.2.1 Die Steuerungselektronik .....	72
6.2.1.1 Ansteuerung der Detektorzelle.....	73
6.2.1.2 Ansteuerung der Mikropumpen.....	74
6.2.1.3 Der Mikrokontroller .....	74
6.2.1.4 Die USB-Schnittstelle.....	75
6.2.1.5 Temperaturabhängigkeit der Schaltung .....	75
6.2.1.6 Streulichtempfindlichkeit der Messzelle.....	76

6.2.1.7	Störeinfluss der Pumpsteuerung.....	77
6.2.2	Die Nutzerschnittstelle .....	78
6.2.2.1	Das Kommunikationsprotokoll.....	78
6.2.2.2	Das Mikrokontrollerprogramm .....	82
6.2.2.3	Anforderungen an die Nutzerschnittstelle.....	84
6.2.2.4	Die Windows-basierte Nutzerschnittstelle .....	85
6.2.2.5	Die PDA-Nutzerschnittstelle.....	87
7	Strömungssimulation der Detektorzelle.....	89
7.1	Evaluierung des Simulationstools .....	91
7.2	Simulation des Ausgangsdesigns .....	92
7.3	Optimierung des Detektors .....	95
7.4	Schlussfolgerungen für den Detektor .....	103
8	Simulation der Mischungsvorgänge im Reaktionskanal.....	105
8.1	Grundlagen der Mischung in einem schlangenförmigen Kanal.....	105
8.2	Evaluierung des Simulationstools für Mischvorgänge.....	108
8.3	Mischsimulation mit pulsierenden Pumpen.....	113
8.4	Schlussfolgerungen .....	115
9	Experimentelle Charakterisierung des Gesamtsystems.....	117
9.1	Aufbau der Prototypen .....	117
9.2	Diagnose der fehlerhaften Prototypen.....	119
9.3	Charakterisierung der Pumpen.....	124
9.4	Charakterisierung der FIA.....	129
9.4.1	Bewertung der Peakformen .....	130
9.4.2	Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Peakhöhe .....	137
9.4.3	Einschwingverhalten der Messsignale.....	138
9.4.4	Bestimmung des Dispersionskoeffizienten.....	139
9.4.5	Die Bewertung der Basislinie.....	139
9.4.6	Reproduzierbarkeit .....	140
9.4.7	Kalibrierung der FIA.....	142
9.4.8	Betrachtungen zur Empfindlichkeit .....	144
9.5	Auswertung der Charakterisierung .....	145
10	Zusammenfassung und Ausblick .....	149
Anhang	.....	165
A.1	Programm zur Offline-Auswertung der Daten.....	165

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

3D	Dreidimensional
A	Peakfläche
AD	Analog/Digital
ADC	Analog/Digital Converter
ARM/XScale	Advanced Reduced Instruction Set Computing (RISC) Machines/XScale = Name einer Intel-Prozessor Serie
AVR	Atmel 8-bit RISC Mikrokontroller (Produktbezeichnung)
B	Digitalwert
c	Konzentration
$c_0$	Ausgangskonzentration
CCD	Charge Coupled Device
$\text{Cl}^-$	Chloridionen
$c_{\text{max}}$	Maximale Konzentration
$\text{CO}_2$	Kohlendioxid
COM	Communication Equipment (Bezeichnung der seriellen Schnittstelle im PC)
D	Dispersionskoeffizient, Diffusionskonstante
DAC	Digital/Analog Converter
DIN	Deutsche Industrie Norm
DIN V	Deutsche Industrie Norm – Vornorm
dll	Dynamic link library
E	Extinktion
EAGLE®	Einfach Anzuwendender Grafischer Layout Editor (Programmname)
EN	Europäische Norm
EN V	Europäische Norm – Vornorm
EURACHEM	EURACHEM ist ein Netzwerk von Unternehmen in Europa, welches sich zur Aufgabe gemacht hat, ein System für internationale Vergleichbarkeit von chemischen Untersuchungen einzuführen und die gute fachliche Praxis zu fördern.
F	Kraft
Fe	Eisen
$\text{Fe}^{3+}$	Eisenionen (3-wertig)
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3-wertige Eisenionen im Hexaquakomplex
$\text{Fe}(\text{SCN})_3$	Tris(thiocyanato)eisen(III)komplex
$\text{FeSCN}^{2+}$	Mono(thiocyanato)eisen(III)komplex
FIA	Fließ-Injektions-Analyse
FR4	Leiterplatten-Basismaterial aus Epoxydharz + Glasgewebe (FR = flame retardant)
FTDI	Future Technology Devices International Ltd.
GG	Global Goal (Berechnungsziel)
H	Peakhöhe
$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	Quecksilber(II)-Thiocyanat
$\text{HgCl}_2$	Quecksilberchlorid
I	Lichtintensität
$I_0$	Eingestrahlte Lichtintensität
I <sup>2</sup> C	Inter Integrated Circuit (serieller Datenbus)
ID	Identifikationsnummer
$I_{\text{Foto}}$	Fotostrom

$I_{LED}$	Strom durch die LED
ILFACool	Kühlsystem der Firma ILFA Feinleitertechnik GmbH (Produktbezeichnung)
iNEMI	International Electronics Manufacturing Initiative
ISO	International Organization for Standardization
IZM	Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration
k	Proportionalitätsfaktor
K	Gleichgewichtskonstante
l	Länge
LCP	Liquid Crystalline Polymer
LED	Light Emitting Diode
LF	Luftfeuchte
LIGA	Lithographie, Galvanik, Abformung
LTCC	Low Temperature Cofired Ceramics (dt.: Niedertemperatur-Einbrand-Keramiken)
LWL	Lichtwellenleiter
m	Anzahl der Messungen
MATAS	Modular Assembly Technology for $\mu$ TAS
MATCH-X	Match the unknown (Produktbezeichnung)
MED4930	Zweikomponenten-Silikonkleber
MFC	Microsoft Foundation Classes
Mikro-FIA	Miniaturisierte Fließ-Injektions-Analyse
n	Anzahl der Kalibrierwerte
NaSCN	Natriumthiocyanat
p	Druck
P	Leistung
$p_0$	Atmosphärischer Druck
PalmOS	Betriebssystem für PDA (Produktbezeichnung)
PC	Personal Computer
PCB	Printed Circuit Board
PDA	Personal Digital Assistant
pH	Pondus Hydrogenii
PID	Product Identification (Produkt Identifikationsnummer)
$p_{krit}$	Kritischer Druck (Öffnungsdruck)
PSA	Pressure Sensitive Adhesives
PWM	Pulsweitenmodulation
Q	Volumenstrom
$Q_x$	Summe der Abweichungsquadrate von x bei der Kalibrierung
R	Widerstand, Radius
r	Abstand von der Rohrmitte
$R_{Heiz}$	Heizwiderstand
RS232	Recommended Standard 232 (serielle Schnittstelle)
$R_w$	Leiterwiderstand
S	Injektionszeitpunkt
s	Weg
$SCN^-$	Thiocyanationen, Rhodanid
SMD	Surface Mounted Device
SMT	Surface Mounted Technology
$s_{x0}$	Verfahrensstandardabweichung
T	Verweilzeit
t	Zeit
$t_b$	Dauer des Peaks

$t_{c1}$	Zeit an Cursor 1
$t_{c2}$	Zeit an Cursor 2
Temp	Temperatur
$t_{f,a}$	Quantil der T-Verteilung
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TWI	Two Wire Interface
U	Spannung
$U_a$	Ausgangsspannung
UART	Universal Asynchronous Receiver Transmitter
$U_{Ref}$	Referenzspannung
USB	Universal Serial Bus
v	Geschwindigkeit
V	Volumen
v	Fließgeschwindigkeit
$V_0$	Totvolumen
$V_{cl}$	Absorptionswert am Cursor
VCP	Virtual COM Port
VID	Vendor Identification (Verkäufer-Identifikationsnummer)
$V_n$	Absorptionswert n
W	Peakbreite
WinAVR	Entwicklungsumgebung für AVR Controller (Produktbezeichnung)
Windows CE	Betriebssystem für PDA (Produktbezeichnung)
x	Weg
$\bar{x}$	Arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben
$x_{NG}$	Nachweisgrenze
$\gamma$	Kompressibilitätsfaktor für Flüssigkeiten
$\epsilon$	Kompressionsverhältnis
$\epsilon(\lambda)$	Wellenlängenabhängiger Proportionalitätsfaktor
$\epsilon_{fl}$	Kompressionsverhältnis für Flüssigkeiten
$\epsilon_{gas}$	Kompressionsverhältnis für Gase
$\eta$	Dynamische Viskosität der Flüssigkeit
$\kappa$	Adiabatenkoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu C$	Mikrokontroller
$\mu TAS$	Micro Total Analysis System
$\tau_{Diff}$	Diffusionszeitkonstante

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Prinzip einer einfachen FIA.....	6
Abbildung 2: Dispersionskoeffizient .....	7
Abbildung 3: Charakteristische Parameter eines FIA-Peaks (nach [RH88]) .....	8
Abbildung 4: Prinzip der fluidischen Leiterplattentechnologie .....	19
Abbildung 5: Verfahren der Oberflächenbehandlung (nach [Habe97]) .....	25
Abbildung 6: Layout der Teststruktur .....	26
Abbildung 7: Verformungsarten von Leiterplatten [Hank94].....	28
Abbildung 8: Ebenheit einer Leiterplatte.....	29
Abbildung 9: Ebenheit einer Leiterplatte (kreisförmiger Verfahrenweg).....	30
Abbildung 10: Konventionelle FIA von Lachat Instruments mit Autosampler [LA07a].....	37
Abbildung 11: Das Prinzip einer FIA zur Detektion von $\text{Fe}^{3+}$ .....	38
Abbildung 12: Konzept der Mikro-FIA zur Detektion von $\text{Fe}^{3+}$ .....	40
Abbildung 13: 3D-Visualisierung der FIA in SolidWorks (Explosionsansicht) .....	46
Abbildung 14: Arbeitsphasen der Mikropumpe [Weg01].....	47
Abbildung 15: Passives Ventil der Mikropumpe [Weg01] .....	48
Abbildung 16: Verhalten beim Ansaugen einer Blase im Ausgangsdesign.....	53
Abbildung 17: Dynamisches Verhalten eines Pumphubes.....	54
Abbildung 18: Dynamisches Verhalten eines Pumphubes (optimierte Pumpe).....	55
Abbildung 19: Verhalten beim Ansaugen einer Blase (optimierte Pumpe) .....	55
Abbildung 20: Arbeitsweise eines Injektionsventils.....	56
Abbildung 21: Prinzip der hydrodynamischen Injektion.....	57
Abbildung 22: Erster Prototyp mit Y-Injektionsstelle.....	58
Abbildung 23: Optimierte Injektionsstelle (Schnitt) .....	58
Abbildung 24: Messsignale mit Y- und optimierter Injektionsstelle .....	59
Abbildung 25: Mischkanal erster Prototyp (21,5 cm lang, 54 Richtungswechsel, 1,2 mm · 0,67 mm Querschnitt) ...	60
Abbildung 26: Untersuchungen des Messsignals bei rauem und geglättetem Kanal.....	60
Abbildung 27: Optimierter Mischkanal (8,74 cm lang, 21 Richtungswechsel, 1,2 mm · 0,67 mm Querschnitt).....	61
Abbildung 28: Absorptionsspektrum von $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .....	63
Abbildung 29: Lichtstärke der LED und Empfindlichkeit der Fotodiode.....	64
Abbildung 30: Aufbau der Detektorzelle mit überlagerter Abstrahlcharakteristik [Ibe04].....	65
Abbildung 31: Aufbau der optimierten Detektorzelle.....	65
Abbildung 32: Möglicher Ort für die Anlagerung einer Blase .....	66
Abbildung 33: Verfälschtes Messsignal durch eine im Detektor befindliche Blase .....	66
Abbildung 34: Prinzip des Reagenzreservoirs [Bar05].....	68
Abbildung 35: Möglichkeiten der Probennahme.....	69
Abbildung 36: Realisiertes Filtersystem [Bar05] .....	69
Abbildung 37: Realisierung der Steuerung.....	70
Abbildung 38: Fotos des Prototypen.....	72
Abbildung 39: Schaltung zur Ansteuerung der LED [Kir05] .....	73
Abbildung 40: Schaltung zur Verstärkung des Fotostroms [Kir05].....	74
Abbildung 41: Temperaturkoeffizient $\alpha$ in Abhängigkeit der Stromstärke durch die LED [Kir05].....	76
Abbildung 42: Einflüsse des Umgebungslichtes auf die Messspannung bei unterschiedlicher Abdeckung der Fotodiode [Ibe04].....	76
Abbildung 43: Einflüsse der Pumpen auf das Messsignal [Kir05] .....	77
Abbildung 44: Format des Befehlsstrings an den Mikrokontroller.....	78
Abbildung 45: Bedeutung der Pumpparameter.....	80
Abbildung 46: Beispiel für ein Pumpmuster .....	81
Abbildung 47: Grafische Oberfläche des PC-Programms zur Steuerung der FIA.....	85
Abbildung 48: Grafische Oberfläche des PDA-Programms zur Steuerung der FIA .....	88
Abbildung 49: Mobile Messungen mit dem PDA.....	88
Abbildung 50: Blase im Detektor.....	89
Abbildung 51: Vergleich einer Simulation der Rohrströmung mit der analytischen Lösung.....	92
Abbildung 52: Automatisch vernetztes Modell der Messzelle .....	93
Abbildung 53: Simulation der Detektorzelle, Ausgangskonfiguration .....	94
Abbildung 54: Simulation der Detektorzelle, Ausgangskonfiguration mit Blase.....	95
Abbildung 55: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: verringerter Lochdurchmesser .....	96
Abbildung 56: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Bypassdesign.....	97
Abbildung 57: Geometrie des Splitdesigns.....	98



Abbildung 58: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Splitdesign.....	98
Abbildung 59: Splitdesign, kritischer Bereich, rechts mit Blase und resultierender Kraft.....	99
Abbildung 60: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Splitdesign mit spitzwinkligem Zulauf.....	100
Abbildung 61: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Splitdesign mit spitzwinkligem Zulauf, Kraft auf Blase .....	100
Abbildung 62: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Splitdesign mit rundem Zulauf.....	101
Abbildung 63: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Strömungsablenkung.....	102
Abbildung 64: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Strömungsablenkung, Flowtrajektorien.....	102
Abbildung 65: Strömungsprofil und Druckverhältnisse in Rohren [Ibe04] .....	106
Abbildung 66: Sekundärströmungen in Scheitelpunkten [Ibe04] .....	106
Abbildung 67: Mischversuch .....	107
Abbildung 68: Vergleich Experiment – Simulation.....	109
Abbildung 69: Vergleich zwischen Simulation und analytischer Lösung des Diffusionsversuches .....	109
Abbildung 70: Vergleich zwischen Simulation und analytischer Lösung des Diffusionsversuches (Workaround angewendet) .....	110
Abbildung 71: Simulation mit Diffusionsworkaround und extrem hoher Zellenanzahl (500 Iterationen, 472056 Zellen, 2D-Simulation der Strömung und Diffusion).....	111
Abbildung 72: Konzentration der Flüssigkeit Wasser I am Ausgang des Reaktionskanals nach verschiedenen Iterationen .....	112
Abbildung 73: Goalplot für die Reaktionskanalberechnung.....	112
Abbildung 74: Strömungsverlauf einer Periode der Pumpen.....	113
Abbildung 75: Vernetztes Modell des Mischkanals.....	113
Abbildung 76: Simulation der Mischung mit pulsierenden Pumpen zum Zeitpunkt $t = 9,1$ s (in der Mitte des Kanals) .....	114
Abbildung 77: Simulation der Mischung mit pulsierenden Pumpen zum Zeitpunkt $t = 9,1$ s, Strömungsvektor und Konzentration im Querschnitt des Kanals an Punkt A-A (siehe Abbildung 76).....	115
Abbildung 78: Kontaktierung zwischen den Lagen durch mittig durchtrennte Durchkontaktierungen am Rand der Platine.....	118
Abbildung 79: Fehler in der Fertigung: Ventil a) oder Kanal b) zugeklebt.....	120
Abbildung 80: Fehler in der Fertigung: Membran .....	121
Abbildung 81: Fehler in der Fertigung: Bohrung in der Ventilmembran fehlerhaft .....	122
Abbildung 82: Fremdkörper auf dem Ventilsitz .....	123
Abbildung 83: Ventilsitze nach Beschichtungsversuch .....	123
Abbildung 84: Prinzip des Testplatzes.....	125
Abbildung 85: Testplatz zur Charakterisierung der Pumpen.....	126
Abbildung 86: Fluss der Reagenzpumpe bei 3 W Leistung .....	127
Abbildung 87: Volumen der einzelnen Hübe der Reagenzpumpe bei 3W Leistung.....	128
Abbildung 88: Volumen von 50 Pumphüben .....	129
Abbildung 89: Test der FIA.....	130
Abbildung 90: Peakform Kanalquerschnitt $1,2 \text{ mm} \cdot 0,67 \text{ mm}$ , langsame Fließgeschwindigkeit .....	131
Abbildung 91: Bewegliche Abdeckung der Detektorzelle.....	132
Abbildung 92: Emulierte Peakform mit hohem Rückfluss und beweglicher Abdeckung .....	133
Abbildung 93: Peakform Kanalquerschnitt $1,2 \text{ mm} \cdot 0,67 \text{ mm}$ , Fließgeschwindigkeit ca. $200 \text{ } \mu\text{l/min}$ .....	134
Abbildung 94: Peakform Kanalquerschnitt $1,0 \text{ mm} \cdot 0,21 \text{ mm}$ , Fließgeschwindigkeit ca. $200 \text{ } \mu\text{l/min}$ .....	135
Abbildung 95: Peakform Kanalquerschnitt $1,0 \text{ mm} \cdot 0,21 \text{ mm}$ , Fließgeschwindigkeit ca. $100 \text{ } \mu\text{l/min}$ .....	136
Abbildung 96: Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Peakhöhe.....	137
Abbildung 97: Einschwingen der Peakhöhe.....	138
Abbildung 98: Absorptionswert beim Pumpen des Trägers (Basislinie) .....	140
Abbildung 99: Messwerte des Reproduzierbarkeitsversuches .....	141
Abbildung 100: Kalibrierkurve .....	143
Abbildung A.1: Oberfläche des Auswertungsprogramms .....	166

## TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Die Parameter einer FIA und deren Wirkung.....	7
Tabelle 2: Vergleich der Technologien für die Mikrofluidik .....	14
Tabelle 3: Vergleich der Vorbehandlungen .....	27
Tabelle 4: Vergleich der Klebeverfahren.....	35
Tabelle 5: Bedeutung der Bytes des Befehlsstrings .....	79
Tabelle 6: Kommandos und Daten der Kommunikation zwischen Controller und PC.....	79
Tabelle 7: Format und Bedeutung der vom Mikrocontroller gesendeten Daten .....	82
Tabelle 8: Ressourcen des Mikrocontrollers .....	83
Tabelle 9: Peakhöhen und -flächen des Reproduzierbarkeitsversuches.....	142
Tabelle A.1: Bedeutung der Anzeigefelder des Auswerteprogramms .....	167

# 1 Einleitung

Die Leiterplatte ist aus elektronischen Geräten nicht wegzudenken. In der Elektronik wird sie zur Herstellung von elektrischen Verbindungen und zur mechanischen Halterung der Bauelemente eingesetzt. Doch die Einsatzmöglichkeiten der Leiterplatte sind damit nicht ausgeschöpft.

Der Ursprung der Leiterplatte geht auf ein britisches Patent von Albert Hanson aus dem Jahr 1904 zurück [Sche03]. Während andere Bauelemente der Elektronik wie z.B. Röhren heute kaum noch eingesetzt werden, ist ein elektronisches Gerät ohne Leiterplatte zurzeit nicht vorstellbar. Die Leiterplatte muss dabei mit der ständig fortschreitenden Halbleitertechnologie mithalten. Die stetige Miniaturisierung und immer höhere Integrationsdichte in der Halbleitertechnologie stellen die Leiterplattentechnologie vor immer neue Herausforderungen. Die Leiterplatte muss mit dem Fortschritt der Miniaturisierung nicht nur eine höhere Verdrahtungsdichte aufnehmen, sondern auch immer mehr Funktionen übernehmen. So müssen die Wärmeabfuhr und mit steigenden Frequenzen auch die Hochfrequenzeigenschaften der Leiterplatten verbessert werden. Für eine Geräteminiaturisierung werden flexible oder starrflexible Leiterplatten genutzt und teilweise elektrische Bauelemente in der Leiterplatte realisiert, wie z.B. Antennen, Kondensatoren oder Widerstände.

Die rasante Entwicklung der Leiterplatte wird sich nach Meinung von Experten mit gleicher Geschwindigkeit fortsetzen. Prof. Wolfgang Scheel vom Fraunhofer IZM Berlin zeigte in seinem Vortrag „The Development of PCB for the Next Decade“ auf dem China SMT Forum im Jahr 2007 [Sche07] auf, dass sich die Leiterplatte zu einer intelligenten Komponente mit multifunktionalen Eigenschaften entwickeln wird. Dabei schloss er optische Funktionen und Mikrosysteme, die in die Leiterplatte eingebettet sind, mit ein. Dr. Robert C. Pfahl von der International Electronics Manufacturing Initiative (iNEMI) sprach auf dem gleichen Forum [Pfa07] von einem Paradigmenwechsel. Die Halbleiterindustrie und die Forschung sind noch bis vor zwei Jahren davon ausgegangen, dass jedes System, mechanische und fluidische Mikrosysteme eingeschlossen, als System auf dem Chip (so genanntes System-on-a-chip) in Halbleitertechnologie realisiert werden kann. Diese Einstellung hat sich geändert. Es wurde erkannt, dass sich einige Funktionen besser und preiswerter auf einer Leiterplatte realisieren lassen. Die Leiterplatte wird somit stärker in die Systemebene einbezogen und wird dort weitere Funktionen übernehmen. Verschiedene Beispiele für diese Entwicklung auf dem Gebiet der Forschung machen diesen Trend deutlich. So sind in die Leiterplatte integrierte abstimmbare Antennen [MR07] bereits herstellbar. Wassergekühlte Leiterplatten und Drucksensoren, die in der Leiterplatte realisiert sind, haben bereits die Fertigungsreife erreicht.

Mit dieser Arbeit soll bewiesen werden, dass es möglich ist, komplexe monolithische fluidische Systeme in Leiterplattentechnologie herzustellen. Dazu wurde die Leiterplattentechnolo-

gie für die Herstellung von mikrofluidischen Bauteilen, wie sie an der Universität Rostock entwickelt worden ist, verwendet. Die Entwicklung dieser Technologie wurde bereits in anderen Arbeiten dargestellt [vgl. Gräb99 und Mer99]. Auf der Basis dieser Technologie wurden bereits einzelne Komponenten wie Pumpen [Weg01], Drucksensoren und Ventile [PWR00, WRP01 und Pag04] hergestellt. Diese Arbeit geht über die bisherigen Arbeiten hinaus, da hier nicht nur zu einzelnen Komponenten geforscht, sondern ein komplexes monolithisches System realisiert wird. Als Technologiedemonstrator wurde ein System zur Fließ-Injektions-Analyse (FIA) gewählt, welches in den Mikromaßstab überführt und in der fluidischen Leiterplattentechnologie aufgebaut wird.

Die Fließ-Injektions-Analyse ist ein automatisiertes Verfahren der analytischen Chemie mit deren Hilfe quantitative Messungen von Bestandteilen in Lösungen vorgenommen werden können. Für die Durchführung der FIA müssen die Fluide geleitet, gefördert, dosiert, gemischt und das Reaktionsprodukt detektiert werden, d.h. alle Basisprinzipien der Fluidmanipulation werden benötigt. Bei erfolgreicher Umsetzung eröffnet sich eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten für die fluidische Leiterplattentechnologie, da fast jedes mikrofluidische System in dieser Art und Weise aufgebaut werden kann, wenn die Basisprinzipien des Fluidhandlings beherrscht werden.

In der vorliegenden Forschungsarbeit soll als Beispiel eine Fließ-Injektions-Analyse zur Detektion von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen realisiert werden, da diese Detektion einfach durchzuführen ist. Sicherlich sind andere Detektionen (wie z.B. Nitrat, Nitrit und Amonium) für eine portable Umweltanalytik noch interessanter. Aber die FIA ist eine universelle Methode, die, wenn sie einmal beherrscht wird, einfach auf andere Detektionen angewandt werden kann. Zudem geht es hier darum, in der fluidischen Leiterplattentechnologie den Schritt von der Einzelkomponente zu einem komplexen System zu gehen, weshalb die Art der Detektion nicht vordergründig ist. Dieses System beinhaltet mehrere fluidische Bauteile, wie z.B. Pumpen und Mischer sowie die gesamte Ansteuerelektronik, monolithisch in einem Stapel aus mehreren Leiterplatten. Die Schwierigkeiten liegen dabei in der Verbindungstechnologie, die bei einem System größere Flächen sicher und unter Erhalt der fluidischen Funktion verbinden muss. Welchen Einfluss die in die Leiterplattentechnologie integrierbaren Pumpen mit ihrem stark pulsierenden Fluss auf das Messergebnis haben, ist ein weiterer interessanter Aspekt. Diese und weitere Probleme bei der Konzeption und Realisierung des Technologiedemonstrators Mikro-FIA in Leiterplattentechnologie werden in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Das 2. Kapitel befasst sich mit dem Grundprinzip der Fließ-Injektions-Analyse und definiert wichtige Parameter einer solchen Anlage. In Kapitel 3 wird der aktuelle Stand der Technik auf dem Gebiet der Mikrofluidik betrachtet. Dabei wird der Schwerpunkt auf die leiterplattenbasierten Technologien gelegt. Besonders werden die an der Universität Rostock entwickelte fluidische Leiterplattentechnologie und die bereits realisierten Elemente betrachtet. Das 4. Kapitel beschäftigt sich mit der Weiterentwicklung der fluidischen Leiterplattentechnologie der Universität Rostock. In diesem Kapitel wird die Verbindungstechnologie untersucht. Da-

zu wird das vorhandene Klebeverfahren so verbessert, dass auch größere Systeme zuverlässig geklebt werden können. Des Weiteren werden neuartige Klebeverfahren entwickelt, die für Spezialfälle in der fluidischen Leiterplattentechnologie interessant sind. Das nachfolgende Kapitel 5 beschäftigt sich mit dem Erstellen der Konzeption einer Mikro-FIA in Leiterplattentechnologie. Dazu wird die Detektionsreaktion beschrieben und daraufhin werden alle Anforderungen an ein solches System zusammengetragen. In Kapitel 6 wird detailliert auf die Erarbeitung der Lösungsmöglichkeiten für die Komponenten der Mikro-FIA eingegangen. Dabei werden zuerst die einzelnen fluidischen Bestandteile betrachtet und die Optimierungsschritte dargestellt. Die Realisierung der Ansteuerelektronik und der Software für die Nutzerschnittstelle wird im zweiten Teil dieses Kapitels beschrieben. Blasen stellen in mikrofluidischen Systemen generell ein Problem dar, da sie zur Verstopfung von Kanälen und zur Verfälschung von Messwerten beitragen können. Durch eine Simulation der Strömung im Detektor wird in Kapitel 7 deshalb nach einem neuen Entwurf der Detektorzelle gesucht, der unempfindlich gegenüber Blasen ist. In Kapitel 8 werden durch die Simulation einer dreidimensionalen dynamischen Strömung in der Reaktionsstrecke die Gründe für die äußerst effiziente Durchmischung in der Reaktionsstrecke der Mikro-FIA untersucht. Kapitel 9 beschreibt die experimentelle Charakterisierung der Mikro-FIA. Dabei werden die Fehlermöglichkeiten beim Aufbau diagnostiziert und das System charakterisiert. Das 10. Kapitel enthält die Zusammenfassung der vorliegenden Forschungsarbeit und gibt einen Ausblick auf künftige Forschungsvorhaben.



## 2 Die Fließ-Injektions-Analyse

Als Erstes soll hier die klassische Fließ-Injektions-Analyse (FIA), die in dieser Forschungsarbeit miniaturisiert und in der fluidischen Leiterplattentechnologie realisiert wird, beschrieben werden. Die FIA ist ein automatisiertes Verfahren zur quantitativen Messung von Bestandteilen in Flüssigkeiten. Sie wurde im Jahr 1975 von J. Růžicka und E.H. Hansen erfunden [RH75] und stellt inzwischen eine etablierte Methode in der analytischen Chemie dar, um Konzentrationen von Bestandteilen (Atome, Ionen, Moleküle) in Lösungen zu ermitteln. Durch den vollautomatischen Ablauf wird sie zur Prozesskontrolle, zur Qualitätsüberwachung und zur Überwachung von Umweltparametern eingesetzt. Es existieren standardisierte Verfahren für eine große Menge an Detektionen. Einige davon sind in internationalen Normen festgelegt [vgl. ISO 16265-1, ISO 3837, ISO 23913, DIN 38402, DIN 11732, DIN 13395, DIN 14402, DIN 14673-1, DIN 15681-1, DIN 15682 und DIN 16264], andere wurden veröffentlicht [Han06] bzw. werden von den Herstellern der Anlagen zur Verfügung gestellt [LA07b].

Die FIA stellt einen großen Fortschritt gegenüber der klassischen Becherglaschemie dar, da das fehlerbehaftete manuelle Hantieren mit Proben und Reagenzien entfällt. Auf dem Gebiet der FIA wird weiterhin aktiv geforscht; das beweisen über 15000 erschienene Publikationen [Han06, UNF05 und GLO06] und zahlreiche zu diesem Thema abgehaltene internationale Konferenzen.

Im Folgenden sollen das Prinzip und die Parameter einer FIA beschrieben werden.

### 2.1 Prinzip der FIA

Das Prinzip der FIA beruht darauf, dass ein definiertes Volumen der Probe in einen unsegmentierten kontinuierlichen Trägerstrom injiziert wird. Der Träger enthält ein Reagenz, welches mit der Probe zu einer detektierbaren Spezies reagiert. Auf dem Weg von der Injektion zum Detektor, der Reaktionsstrecke, erfolgt die Durchmischung und Reaktion von Probe und Reagenz. Im Detektor wird das Reaktionsprodukt als transienter Peak, dessen Höhe und Fläche proportional zur Konzentration des gesuchten Stoffes in der Probe ist, vermessen.

Das Verfahren soll anhand eines einfachen einströmigen Aufbaus (siehe Abbildung 1) erläutert werden. Für den grundsätzlichen Aufbau einer FIA werden Pumpen, ein Injektionsventil, Schläuche und ein Detektor benötigt.

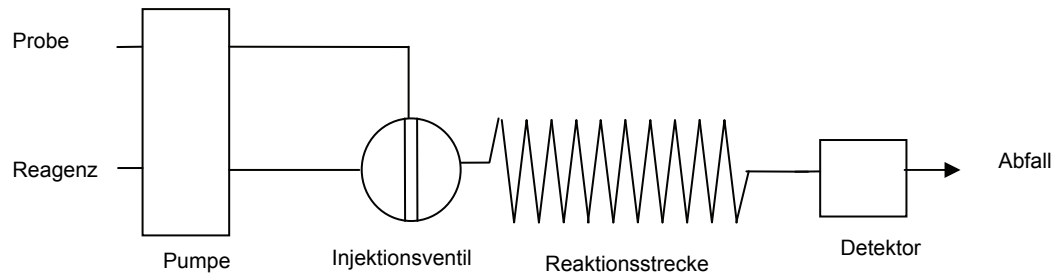


Abbildung 1: Prinzip einer einfachen FIA

Während des Betriebes treibt eine Pumpe kontinuierlich einen Strom der Trägerlösung durch die Anlage. Diese Lösung kann das Reagenz sein. Durch das Injektionsventil wird eine definierte Menge an Probe in diesen kontinuierlichen Strom injiziert, daher die Bezeichnung Fließ-Injektions-Analyse. In der Reaktionsstrecke werden Probe und Reagenz vermischt. Diese Mischung erfolgt nicht homogen, so dass alle Parameter für eine reproduzierbare Messung so konstant wie möglich zu halten sind. Es kommt in der Reaktionsstrecke zu einer chemischen Reaktion, bei der sich ein Reaktionsprodukt bildet, welches im Detektor in ein der Konzentration proportionales elektrisches Signal gewandelt wird. Dieses Reaktionsprodukt bildet im Detektor einen transienten Peak. Die Höhe und die Fläche dieses Peaks sind ein Maß für die Konzentration des zu detektierenden Stoffes in der Probe. Die Detektion kann fotometrisch oder elektrochemisch erfolgen.

Die Reaktionsstrecke ist von besonderer Bedeutung. Der wichtigste Vorgang in der Reaktionsstrecke ist die Durchmischung, sie ist die Voraussetzung für eine chemische Reaktion und für den vollständigen Umsatz des Reagenzes. Die Reaktionsstrecke besteht meist aus dünnen (0,5 – 1 mm Innendurchmesser) Schläuchen. Die Mischung verläuft in axialer und radialer Richtung. Dabei trägt die Mischung in axialer Richtung zur Verdünnung und Verbreiterung der Probe bei und beruht auf der Konvektion in einem laminaren Strömungsprofil. Die Durchmischung in radialer Richtung erfolgt durch Diffusion. Beide Effekte zusammen werden durch die so genannte Dispersion beschrieben, die die Bandenverbreiterung der Probe beschreibt und somit eine repräsentative Größe eines Fließsystems darstellt. Für eine FIA wird deshalb der Dispersionskoeffizient  $D$  definiert (Gleichung (1)) [vgl. RH88].

$$D = \frac{c_0}{c_{\max}} \quad (1)$$

Er beschreibt das Verhältnis der Konzentration am Injektionspunkt zur maximalen Konzentration am Detektor. FIA-Systeme sind nach geringer (1 - 3), mittlerer (3 - 10) und großer (> 10) Dispersion eingeteilt. In Abbildung 2 ist ein Peak dargestellt. Dabei ist im linken Teil die Konzentration nach der Injektion und im rechten Teil der Peak am Detektor dargestellt. Man erkennt deutlich, dass es im Schlauch zu einer Verbreiterung des Peaks und zu einer Verdünnung kommt. Der Vorgang der Dispersion erreicht den Gleichgewichtszustand nicht, weshalb es besonders wichtig ist, alle Parameter, die die Verdünnung beeinflussen, so reproduzierbar wie möglich zu halten. Man spricht von einer kontrollierten Dispersion.



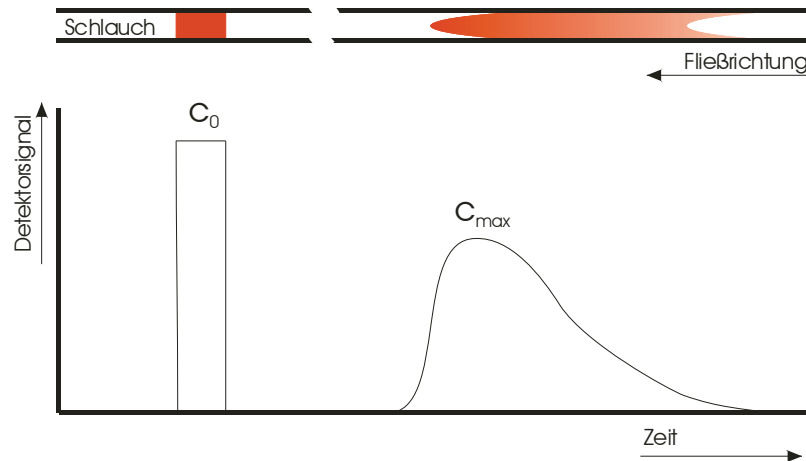


Abbildung 2: Dispersionskoeffizient

Die konstant zu haltenden Parameter sind das Probenvolumen, die Länge der Reaktionsstrecke und die Strömungsgeschwindigkeit. Dies kann dadurch erreicht werden, dass die Komponenten der Anlage (wie Pumpen, Injektionsventil und Mischer) nach erfolgreicher Optimierung nicht mehr verändert werden [KP89]. Die Optimierung hat das Ziel, die bestmöglichen Bedingungen für die chemische Reaktion einzustellen und die Konzentration des Reaktionsproduktes an den Detektor anzupassen. Durch Beeinflussung der Parameter kann der Grad der Verdünnung und die chemische Reaktion gesteuert werden. Dies ist notwendig, da die beiden Effekte Dispersion und chemische Reaktion gegenläufig agieren: Eine lange Verweildauer (aufgrund geringer Fließgeschwindigkeit oder einer langen Reaktionsstrecke) fördert einerseits die chemische Reaktion, kann aber andererseits eine zu starke Verdünnung hervorrufen. Deshalb sind verschiedene Lösungsansätze entwickelt worden, die bis hin zum Stoppen des Flusses reichen. Auf diese Verfahren soll hier nicht näher eingegangen werden, dafür sei auf [KP89] verwiesen.

Tabelle 1: Die Parameter einer FIA und deren Wirkung

Parameter einer FIA	Einfluss auf die Dispersion	Einfluss auf die chemische Reaktion
Fließgeschwindigkeit	mittel	stark
Durchmesser des Mischkanals	mittel	mittel
Länge der Strecke	mittel	stark
Probenmenge	stark	mittel

Tabelle 1 zeigt die Parameter einer FIA und deren Einfluss auf die chemische Reaktion und die Dispersion. Zur Optimierung der chemischen Reaktion werden hauptsächlich die Kanallänge und die Fließgeschwindigkeit verändert. Zur Optimierung der Dispersion können auch Mischkammern o.ä. verwendet werden [vgl. KP89, Sko04 und Ibe04].

Neben der Durchmischung können auch andere Vorgänge (wie Anreicherung, Verdünnung, Extraktion von Lösungsmitteln, Mediumsaustausch etc.) in der Reaktionsstrecke erfolgen. Dadurch können FIA-Systeme sehr komplex werden [Schw95].

## 2.2 Charakteristische Parameter der FIA

Anhand eines typischen Detektorsignals (Abbildung 3) sollen die charakteristischen Parameter einer FIA genannt werden.

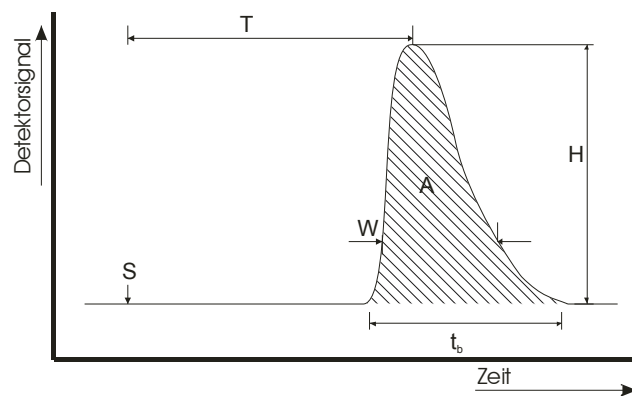


Abbildung 3: Charakteristische Parameter eines FIA-Peaks (nach [RH88])

Die Basislinie ist das Signal des Detektors, bevor die Probe diesen erreicht. Zum Zeitpunkt S wird die Probe injiziert. Die Zeit T zwischen der Injektion und dem Maximum des Signals ist die Verweilzeit der Probe in der Reaktionsstrecke. Die Zeit  $t_b$  ist die Dauer des Peaks bis zum vollständigen Erreichen der Basislinie. Die Parameter W, A und H enthalten Informationen über die Konzentration des Stoffes. Am gebräuchlichsten ist die Messung der Peakhöhe H. Bei Nutzung eines Detektors, der ein Signal mit linearer Abhängigkeit zur Konzentration liefert, gilt:

$$H = kc \quad (2)$$

Dabei ist k der Proportionalitätsfaktor, der durch Kalibrierung zu ermitteln ist.

Analoges gilt bei der Nutzung der Peakfläche als Messsignal. Durch das integrierende Verhalten gehen jedoch Fehler, z.B. durch Ungenauigkeiten in der Fließgeschwindigkeit oder durch Rauschen des Detektors, stärker in das Signal ein. Es gilt:

$$A = kc \quad (3)$$

Als Messsignal kann auch die Peakbreite W zu einer bestimmten Konzentration herangezogen werden. Diese hat einen großen Dynamikbereich, ist aber nicht so präzise. Die Peakbreite ist proportional zum Logarithmus der Konzentration [RH88].

Weitere Möglichkeiten der Messung ergeben sich durch die Auswertung der Gradienten des Signals. Dies wird bspw. bei Titrationen angewendet. Darauf soll an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, da dies für die vorliegende FIA nicht von Bedeutung ist.

Für einen tieferen Einblick in die Parameter und das Verhalten der FIA-Systeme sei das Standardwerk „Flow Injection Analysis“ der Erfinder der FIA J. Růžicka und E.H. Hansen [RH88] empfohlen. Die neuesten Entwicklungen kann man in der ständig aktualisierten Datenbank der Veröffentlichungen zum Thema FIA nachlesen, die von E.H. Hansen geführt wird und unter [www.flowinjection.com](http://www.flowinjection.com) [Han06] zu finden ist.



### 3 Stand der Technik in der leiterplattenbasierten Mikrofluidik

Zur Herstellung von mikrofluidischen Funktionen hat sich eine Reihe von Technologien etabliert. Ein Gesamtüberblick über die Technologien der Mikrofluidik kann aus Platzgründen hier nicht gegeben werden. Ein Überblick und die Beschreibung von Technologien können der umfangreichen Literatur entnommen werden [Büt94, Fis00, Gad05, Glu05, Heu91, Hill06, Koc06, Ngu04, Reb03 und VZ06]. An dieser Stelle sollen die wichtigsten Technologien kurz genannt werden. Im Anschluss daran erfolgt ein tabellarischer Vergleich der Technologien, der der Einordnung der leiterplattenbasierten Technologien dient. Danach folgt eine Auflistung von allen bisher veröffentlichten leiterplattenbasierten Verfahren zur Herstellung von mikrofluidischen Bauteilen und deren Ergebnissen. Die fluidische Leiterplattentechnologie der Universität Rostock und die in dieser Technologie hergestellten Bauteile werden gesondert beschrieben.

Wichtige Technologien für die Herstellung von mikrofluidischen Bauteilen sind die Siliziummikromechanik, die LIGA-Technologie, das Heißprägen, der Mikrospritzguss, der Mikro-3D-Druck, die Laserabtragung, die Feinwerktechnik, die LTCC-Technologie und die leiterplattenbasierten Technologien. Diese sollen im Folgenden kurz beschrieben werden:

#### *Siliziummikromechanik*

Die Siliziummikromechanik nutzt die Fertigungsverfahren der Halbleitertechnologie, um mechanische Mikrostrukturen zu erzeugen. Dabei unterscheidet man die Volumenmikromechanik, bei der die gesamte Waferdicke für die Herstellung der Mikrostrukturen genutzt wird, und die Oberflächenmikromechanik, bei der auf der Oberfläche des Siliziumwafers Strukturen erzeugt werden. Die Siliziummikromechanik ist sehr gut erforscht und kann vorteilhaft in der Massenproduktion eingesetzt werden.

#### *LIGA-Technologie*

Die LIGA-Technologie besteht aus den Prozessschritten Lithographie, Galvanik und Abformung, aus deren ersten Buchstaben der Name der Technologie gebildet wird. Durch die Lithographie eines dicken Resistes mit Röntgenstrahlung und galvanischer Abscheidung eines Metalls nach der Entwicklung des Resistes können Formen für den Mikrospritzguss oder das Heißprägen hergestellt werden. Bewegliche Elemente, die auf dem Substrat verbleiben, sind durch die Nutzung einer Opferschicht ebenfalls herstellbar.

### *Heißprägen und Mikrospritzguss*

Beim Heißprägen und beim Mikrospritzguss werden thermoplastische Materialien verwendet und in die mittels anderer Technologien (z.B. LIGA oder Feinwerktechnik) hergestellten Formen gepresst. Nach Abkühlen des Materials kann das Werkstück aus der Form genommen werden. Der Spritzguss ist für eine Massenproduktion ( $>100000/\text{Jahr}$ ) besser geeignet als das Heißprägen. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens richtet sich nach der Standzeit der Formen. Für die Herstellung von Prototypen ist es durch die Notwendigkeit einer Form nicht geeignet.

### *3D-Drucker*

3D-Drucker sind zur Herstellung von Prototypen von dreidimensionalen Werkstücken geeignet. Dabei wird eine dünne Schicht eines Pulvers mit Farbe und einem schnell härtenden Harz getränkt. Nach dem Härten des Harzes kann die nächste Schicht aufgetragen werden. Aufgrund der realisierbaren Strukturgrößen können auch Mikrosysteme hergestellt werden. Diese Art der Herstellung eignet sich nur für Prototypen, Funktions- und Demonstrationsmuster. Die Herstellung von geschlossenen Kavitäten ist nicht möglich.

### *Laserabtragung*

Die Laserabtragung nutzt hochenergetische Lichtstrahlung, um ein Werkstück zu strukturieren. Dabei bestimmt die Wellenlänge des genutzten Lichtes die kleinste herstellbare Struktur. Diese Technologie eignet sich besonders für die Herstellung von Prototypen.

### *Feinwerktechnik*

Die Feinwerktechnik nutzt die Miniaturisierung von konventionellen mechanischen Fertigungsverfahren (wie z.B. Fräsen oder Bohren), um damit mikromechanische Strukturen herzustellen. Die Strukturgröße ist durch die zur Verfügung stehenden Werkzeuge begrenzt. Eine Massenfertigung ist durch die sequentielle Bearbeitung relativ aufwendig.

### *LTCC-Technologie*

Die LTCC-Technologie (Low Temperature Cofired Ceramics) ist eine Möglichkeit zur Herstellung von Mehrlagenschaltungen auf der Basis von gesinterten Keramikträgern. Es können damit auch mikrofluidische Bauteile realisiert werden [vgl. Reb03], die eine direkte Kopplung zur Elektronik erlauben.

*Leiterplattentechnologie*

Die Technologie zur Herstellung von elektronischen Leiterplatten nutzt kupferbeschichtete Epoxydharzlaminate, um den elektrischen Kontakt zwischen elektronischen Bauelementen herzustellen und diese mechanisch zu befestigen. Diese Technologie kann auch für die Herstellung von mikrofluidischen Systemen genutzt werden. Dabei gibt es verschiedene Realisierungsmöglichkeiten. Diese sind in den Kapiteln 3.1, die in dieser Arbeit verwendete Technologie ist in Kapitel 3.2 beschrieben. Allen gemeinsam ist, dass eine gut verfügbare Standardtechnologie sowie preiswerte Materialien verwendet werden. Die Kompatibilität zur Elektronik bleibt in allen Fällen erhalten.

In Tabelle 2 sind einige Technologien zur Herstellung von mikrofluidischen Bauteilen aufgeführt. Ein Vergleich nach ausgewählten Kriterien ist vorgenommen. Die Kriterien sind die herstellbaren Strukturgrößen, die Kosten für das hauptsächlich verwendete Material, die Kosten der Anlagen, die für die Herstellung der Strukturen notwendig sind, die Integrierbarkeit von elektronischen Schaltungen und die Zykluszeit für die Entwicklung eines Prototypen. Die Werte wurden durch Anfragen bei Herstellern für Mikrofluidik bzw. für die benötigten Anlagen recherchiert und stellen eine Momentaufnahme zum jetzigen Zeitpunkt dar. Die Kosten für die benötigte Ausrüstung sind an einigen Positionen geschätzt, da z.B. die Daten über Kosten in der Siliziumbranche höchst sensibel sind und nicht preisgegeben wurden. Ebenso sind die Kosten für die Ausrüstung mit großen Spannen versehen. Das untere Ende der Spanne kennzeichnet dabei jeweils die minimale Ausrüstung, die notwendig ist, um ein solches Bauteil unter Laborbedingungen herzustellen. Das obere Ende der Spanne kennzeichnet eine industrielle Fertigung. Ein wichtiges Kriterium in diesem Vergleich ist die Integrierbarkeit von elektronischen Schaltungen. Das bedeutet, dass die Kombination von Mikrofluidik und elektronischen Schaltungen ohne der Technologie fremde Arbeitsschritte monolithisch möglich sein muss. Dies ist jedoch bei den wenigsten Technologien der Fall. Die in der Tabelle angegebene Prototypenzykluszeit berücksichtigt auch die Überarbeitung der integrierten Elektronik und die Herstellung aller dafür notwendigen Fertigungsunterlagen bzw. Hilfsmittel (wie Masken etc.).

Tabelle 2: Vergleich der Technologien für die Mikrofluidik

Technologie	Strukturgrößen	Materialkosten	Technologiekosten (Ausrüstung)	Elektronik integrierbar	Prototypenzykluszeit	Bemerkung
<b>Silizium-mikromechanik</b>	1 µm und kleiner	900 €/m <sup>2</sup> <sup>1</sup>	einige zig Mio. €	ja	Monate	Herstellung der Masken zeitaufwendig
<b>LIGA</b>	1 µm	900 €/m <sup>2</sup> <sup>1</sup>	einige zig Mio. €	nein	Monate	Nutzt Ausrüstung der Si-Mikromechanik und zusätzlich aufwendige Fotolithographie
<b>Spritzguss</b>	7 µm	15 €/m <sup>2</sup>	80 T€ – 500 T€ <sup>2</sup>	nein	Wochen	Teure Formen notwendig (teurer als beim Heißprägen)
<b>Heißprägen</b>	35 nm	15 €/m <sup>2</sup> <sup>3</sup>	180 T€ – 600 T€ <sup>3</sup>	nein	Tage	Teure Formen notwendig
<b>3D-Drucker</b>	100 µm	20 €/0,01m <sup>3</sup> <sup>4</sup> + Druckpatronen	25 T€ – 60 T€ <sup>4</sup>	nein	Tage	Nur für die Herstellung von Prototypen geeignet, keine geschlossenen Kavitäten möglich
<b>Laserabtragung</b>	25 µm	15 €/m <sup>2</sup> <sup>5</sup>	290 T€ <sup>6</sup>	nein	Tage	
<b>Feinwerktechnik</b>	100 µm	15 €/m <sup>2</sup> <sup>5</sup>	260 T€ <sup>6</sup>	nein	Tage	
<b>LTCC</b>	100 µm	160 €/m <sup>2</sup> <sup>7</sup> + Leiterpasten	500 T€ – 4 Mio. € <sup>7</sup>	ja	Tage	
<b>Fluidische Leiterplatten-technologie</b>	100 µm	43 €/m <sup>2</sup> <sup>8</sup>	250 € – 2,5 Mio. €	ja	Tage	

<sup>1</sup> Quelle: Silicon Materials, bei Abnahme 25 8“ Wafer, Anfrage 05/2008<sup>2</sup> Quelle: Arburg GmbH & Co. KG, Anfrage 07/2008<sup>3</sup> Quelle: Jenoptik Laser Optik Systeme GmbH, Anfrage 06/2008<sup>4</sup> Quelle: Kisters AG, Anfrage 06/2008<sup>5</sup> Zum Beispiel: PMMA Platte 3 mm dick, Röchling Sustaplast KG, Preis 07/2008<sup>6</sup> Quelle: Kugler GmbH, Angebot Maschine Microgantry Nano 5X, Anfrage 05/2008<sup>7</sup> Quelle: Angaben VIA electronic GmbH, Anfrage 05/2008<sup>8</sup> Quelle: Angebot Göttle Leiterplattentechnik GmbH, bei Abnahme von 1,3 m<sup>2</sup>, Anfrage 05/2008



Anhand Tabelle 2 soll eine Einordnung der fluidischen Leiterplattentechnologie im Vergleich zu anderen Technologien vorgenommen werden. Es ist zu erkennen, dass nur wenige Technologien in der Lage sind, die Elektronik monolithisch zu integrieren. Die Silizium-Mikromechanik kann sehr kleine Strukturgrößen realisieren, die jedoch in der Mikrofluidik meist nicht benötigt werden, und eignet sich sehr gut für eine Massenfertigung. Innerhalb der Gruppe von Technologien, die die Elektronik integrieren können, ist die Leiterplattentechnologie diejenige, die die preiswertesten Materialien verarbeitet, die kostengünstigste Ausstattung benötigt und die kürzesten Zykluszeiten beansprucht. Die realisierbaren Strukturgrößen sind dabei für mikrofluidische Anwendungen vollkommen ausreichend. Für kleinere bis mittlere Stückzahlen und für die Entwicklung von Prototypen ist die Leiterplattentechnologie aus diesen Gründen hervorragend geeignet.

In den nächsten Unterkapiteln soll ein Überblick über die fluidischen Leiterplattentechnologien gegeben werden. Auf die an der Universität Rostock entwickelte Technologie wird anschließend besonders eingegangen.

### **3.1 Leiterplattenbasierte Technologien zur Herstellung von Mikrofluidik**

Nur wenige Forschergruppen nutzen die Leiterplattentechnologie für die Herstellung von mikrofluidischen Komponenten und Systemen. Eine Übersicht über die Technologien und die veröffentlichten Ergebnisse soll im Folgenden gegeben werden.

#### **1. ILFACool**

Die Firma ILFA Feinstleiteteknik GmbH in Hannover hat eine Technologie entwickelt, in der es möglich ist, Leistungselektronik durch ein in die Leiterplatte integriertes Flüssigkeitskühlsystem zu kühlen [Ilg98 und SIF01]. Diese Technologie nutzt den Fertigungsablauf der normalen Multilayer-Leiterplattenfertigung. Es wird eine Kühllage aus 400 µm dickem Kupfer integriert, in die 1 mm breite Kanäle geätzt werden. In den Kanälen fließt eine Kühlflüssigkeit, die die Wärme vom Leistung umsetzenden Bauelement abtransportiert. Für eine bessere Wärmeübertragung vom Bauelement zur Kühllage werden thermische Durchkontaktierungen eingesetzt. Als Kühlflüssigkeiten können Wasser und Methoxynonafluorbutan verwendet werden. Mit Wasser als Kühlmedium kann eine Leistung von 30 W bei 25 °C Temperaturdifferenz von Eingang zu Ausgang und 20 ml/min Strömungsgeschwindigkeit umgesetzt werden. Diese Technologie hat Produktionsreife erreicht. Layoutregeln und weiterführende Informationen können von der Firma ILFA bezogen werden [ILFA99].

## 2. Lotring-Technologie

Das Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM) der Fraunhofer Gesellschaft hat eine Technologie entwickelt, mit der in einem Stapel von Leiterplatten gasdichte Kanäle durch Lotringe erzeugt werden können. Dabei werden Lotpastendepots auf die ringförmigen Leiterzüge, die die Kanalbegrenzung darstellen, gedruckt. Die Leiterplatten mit der gedruckten Lotpaste werden zueinander ausgerichtet und gestapelt. Die Lötung erfolgt in der Dampfphase. Dabei fließen die Lotpastendepots zusammen und bilden einen gasdichten Kanal, der bis zu 8 Bar druckfest sind.

In zwei Projekten wurde diese Technologie bisher angewandt: beim MATCH-X Ventil und beim Kühlpackage. MATCH-X ist ein Baukastensystem zum Verbinden von mikrotechnischen Modulen mit elektronischer oder fluidischer Funktionalität. Durch die einheitliche Schnittstelle lassen sich alle Bausteine miteinander kombinieren. Es können miniaturisierte Systeme mit kundenspezifischen Funktionen kombiniert werden. Dabei kann jedes beliebige Modul mit jedem anderen verbunden werden. Man kann also unbekannte Module miteinander verbinden, daher der Name MATCH-X (match the unknown) [MATCH-X07]. In einem Projekt hat das IZM ein 3/2-Wege-Silizium-Mikroventil in einem MATCH-X-Gehäuse untergebracht. Das Gehäuse besteht aus fünf strukturierten Leiterplatten. Die beiden Leiterplatten oben und unten realisieren den Anschluss an den MATCH-X-Standard. Eine Lage hält das Ventil und zwei weitere Lagen werden für Kanäle genutzt. Weitere Informationen sind in [SAG<sup>+</sup>04] zu finden.

Das Kühlpackage verfolgt den Ansatz, den schon die ILFA GmbH mit dem ILFACool verfolgt: Leistungselektronik soll effizient durch eine Flüssigkeit gekühlt werden. Während ILFA kleine Kanäle in eine Leiterplatte integriert, werden beim Kühlpackage mehrere Leiterplatten gestapelt und relativ große Kanäle verwendet. In dem Leiterplattenstapel befindet sich eine Funktionslage in der die Leistungsbauelemente untergebracht sind. Über und unter der Funktionslage befinden sich Kühllagen, durch deren Kanäle die Kühlflüssigkeit fließt. Zum Verschließen der Kanäle wird die Lotring-Technologie verwendet. Für einen besseren Wärmetransport zwischen Funktions- und Kühllage werden thermische Durchkontaktierungen verwendet. Bei einem Fluss von 150 ml/min Wasser können in dem Kühlpackage 65 W Leistung umgesetzt werden, ohne dass die Temperatur der Leistungsbauelemente über 65 °C ansteigt [SMW<sup>+</sup>06 und SSAG05].

## 3. Maskenlose Technologie für LCP-Leiterplatten

An der Universität South Florida in Saint Petersburg (USA) wurde eine Technologie entwickelt, mit der Kanäle und andere fluidische Strukturen durch ein maskenloses Verfahren auf LCP-Substraten (Liquid Crystalline Polymer) hergestellt werden können. Dazu wird eine Leiterplatte mit LCP-Substrat und Kupferbeschichtung mit Fotolack beschichtet und per Lichtstrahl belichtet. Nach dem Entwickeln und Entfernen des Fotolackes wird die Kupfereauflage

nasschemisch strukturiert. Ebenso ist eine Strukturierung des Substrates möglich. In dieser Technologie wurden Mikrokanäle [FFB<sup>+</sup>03], ein System zur Messung des Salzgehaltes [BFS<sup>+</sup>02] und Systeme zur Messung von Seewasserparametern [FSB<sup>+</sup>02] entwickelt. Diese Systeme wurden bereits langfristig in verschiedenen Feldversuchen getestet und erwiesen sich als geeignet [BIF07].

#### 4. Lötstopplamine

Es finden sich mehrere Veröffentlichungen, die Lötstopplamine für die Realisierung von Kanälen oder fluidischen Funktionen nutzen. So existiert ein internationales und ein amerikanisches Patent von Lavalley und Catchmark [CL03a und CL03b], in dem eine Technologie beschrieben wird, die mehrere Lagen Lötstopplaminat nutzt, um Kanäle zu erzeugen. Diese Technologie schließt auch die Erzeugung von optischen Leitern mit ein, so dass damit monolithische fluidische, elektronische und optische Systeme erzeugt werden können.

#### 5. Trockenfilmresiste

Svasek und andere haben 1996 [SJU<sup>+</sup>96] eine Möglichkeit beschrieben, wie man mit der Hilfe von Trockenfilmresisten fluidische Funktionen realisieren kann. Trockenfilmresiste dienen im Ätzprozess der Leiterplattenfertigung als Maske oder als Lötstopmmaske und können durch Belichtung und Entwicklung strukturiert werden. Diese Veröffentlichung stellt den Neuheitsgrad des o.g. Patentes zumindest teilweise in Frage, da hier nach einem Test ausschließlich Lötstopplamine für die Fertigung genutzt wurden. Mit dem hier vorgestellten Verfahren ist es möglich, Messzellen, Reaktionskammern und Mischkanäle zu erzeugen. Durch die Kombination mit elektrochemischen oder Biosensoren wurden preiswerte Analysemodule, so genannte „Micro Total Analysis Systems“ ( $\mu$ TAS), hergestellt. In der Veröffentlichung wurden eine Durchflusszelle für Dünnschicht-Enzymsensoren und ein statischer Mischer vorgestellt.

#### 6. MATAS

MATAS ist ein Projekt der niederländischen Agentur für Weltraumprogramme, welches 1998 gestartet wurde [WPL<sup>+</sup>00 und Wis00] und zum Ziel hatte, eine Technologie zum Fügen von modularen Mikrosystemen (Modular Assembly Technology for  $\mu$ TAS) zu entwickeln. Diese Technologie soll es ermöglichen, einzelne Module in einem Fertigungsschritt elektrisch, fluidisch und mechanisch zu verbinden. Dabei wird als Basis eine Leiterplatte eingesetzt. Diese hat jedoch keine fluidischen Funktionen. Unter der Leiterplatte wird ein Pyrex/Glas-Sandwich angebracht, welches die fluidischen Verbindungen realisiert. Die Leiterplatte dient dazu, die einzelnen Module elektrisch und mechanisch zu verbinden. Dieses wird durch Löten realisiert. Das System MATAS wird weiterhin von der Firma LioniX B.V. aus Enschede, Niederlande gefertigt. Auf deren Webseite finden sich dazu aktuelle Informationen [Lio07].

### 7. Brennstoffzelle in Leiterplattentechnologie

O'Hayre von der Stanford University (USA) stellte 2003 [HBH<sup>+</sup>03] eine portable Wasserstoff/Sauerstoff- Brennstoffzelle auf der Basis von Leiterplatten vor. Diese wurde auch durch ein Patent geschützt [SBF<sup>+</sup>04]. Es wurden verschiedene Designs von in Reihe geschalteten Zellen getestet. Das Design unterscheidet verschiedene Arten von Kanälen: große Kanäle zum Heranführen der Reaktionsgase, die durch eine Leiterplatte gefräst werden, und kleine Kanäle direkt im Reaktionsgebiet, die durch strukturiertes Kupfer gebildet werden. Der Aufbau besteht aus bis zu sechs einzelnen Lagen. Diese werden durch No-Flow-Prepregs miteinander verbunden. Der genaue Aufbau kann [Hay04] entnommen werden.

### 8. Fein-Differenzdrucksensor in Leiterplattentechnologie

Die Firma Sauter AG aus Basel stellt einen Fein-Differenzdruck-Messumformer in Leiterplattentechnologie her [Sau07]. Dieser zeichnet sich durch Überlastsicherheit, Genauigkeit, Langzeitstabilität und eine wesentlich verringerte Baugröße aus. Die Produktionskosten wurden gegenüber dem konventionellen Sensor um den Faktor 10 reduziert. Die Fertigung des Sensors erfolgt in der Standard-Mehrebenentechnologie. Als bewegliche Elemente werden Membranen integriert. Eine Druckänderung bewirkt eine Bewegung der Membranen, die kapazitiv erfasst wird. Die Entwicklung des Sensors erfolgte in Zusammenarbeit mit der Universität Rostock. Dieser Sensor ist zum jetzigen Zeitpunkt das erste Massenprodukt, welches fluidische Funktionalität in einer normalen Leiterplatte integriert.

Alle oben vorgestellten Technologien nutzen die Leiterplatte oder die Leiterplattentechnologie als Basis für fluidische Funktionen. Jedoch ist keine der dargestellten Technologien in der Lage, aktive Komponenten in dieser Technologie herzustellen. Anders ist es bei der an der Universität Rostock entwickelten Technologie. Diese soll im Folgenden beschrieben werden.

## 3.2 Fluidische Leiterplattentechnologie der Universität Rostock

An der Universität Rostock wurde ein Verfahren entwickelt, dass es ermöglicht, komplexe aus fluidischen und elektronischen Komponenten bestehende Mikrosysteme herzustellen. Als Basis dient dabei die Leiterplattentechnologie, die um wenige Verfahrensschritte ergänzt wurde. Auf diese Weise wird die Leiterplatte, die in der Elektronik die Verdrahtung und die Halterung von Bauelementen übernimmt, um eine fluidische Funktionalität ergänzt. Dabei bleibt die Kompatibilität zur Elektronik voll erhalten.

Als Ausgangsmaterialien werden Leiterplatten mit einem Basismaterial aus epoxydharzgebundenem Glasgewebe (FR4) der Dicke von 200 – 2000  $\mu\text{m}$  und einer Kupferauflage zwischen

18  $\mu\text{m}$  und 210  $\mu\text{m}$  Dicke genutzt. Die Strukturierung der Kupferauflage erfolgt durch nass-chemisches Ätzen, das FR4 kann durch Fräsen, Bohren, Sägen oder Ritzen strukturiert werden. Werden zwei Leiterplatten mit deckungsgleichem Leiterbild, wie z.B. in Abbildung 4 a) gezeigt, übereinandergestapelt, entstehen Hohlräume, die als Kanäle genutzt werden. Die Fixierung des Stapels erfolgt durch Kleben. Dabei ist die Klebermenge so gering zu wählen, dass eine dauerhaft haltbare Verbindung erzielt wird, aber die Kanäle nicht verstopfen. Mittels eines so hergestellten Kanals kann das Fluid in einer Lage des Stapels geleitet werden. Für das Wechseln in eine andere Lage werden Bohrungen verwendet (siehe Abbildung 4 b). Der Anschluss an andere fluidische Systeme kann durch geklebte oder gelötete Anschlussstutzen erfolgen, wie Abbildung 4 b) deutlich macht.

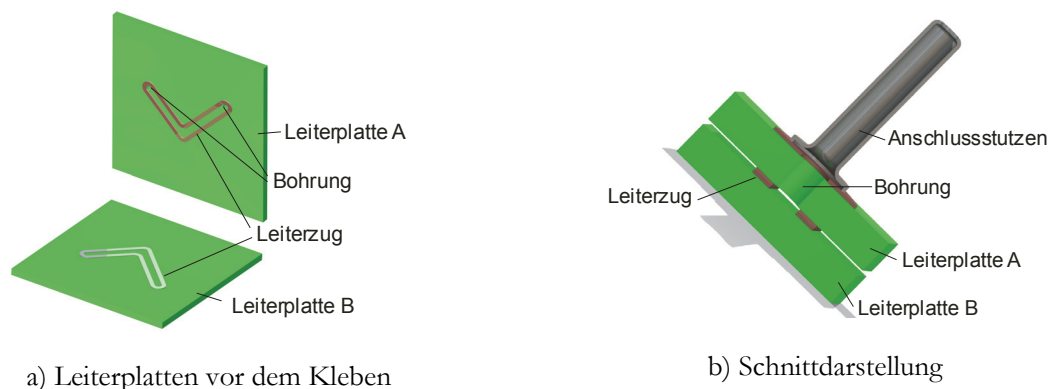


Abbildung 4: Prinzip der fluidischen Leiterplattentechnologie

Größere Strukturen, etwa Kanäle oder Reservoirs mit einer Kanalhöhe größer als die zur Verfügung stehende Kupferdicke, können mittels eines Fräsbohrplotters durch Strukturierung des FR4-Basismaterials hergestellt werden.

Die bisher genannten Verfahren sind Bestandteil der Standard-Mehrlagen-Leiter-plattentechnologie. Die Erweiterung der Technologie erfolgt durch das Einfügen von beweglichen Elementen in den Leiterplattenstapel. Für Membranen oder Aktuatoren kann eine dünne strukturierte Polymermembran zwischen die Leiterplatten geklebt werden. Standardmäßig wird hier eine 8  $\mu\text{m}$  dicke Polyimidfolie verwendet. Ebenso können weitere Bauelemente (wie z.B. Bimetallaktuatoren oder Piezobiegewandler) in den Stapel integriert werden. Durch die Integration von beweglichen Elementen in den Stapel ist es möglich, aktive fluidische Elemente (wie z.B. Ventile oder Pumpen) herzustellen, die über ein einfaches Leiten der Flüssigkeit hinausgehen. Damit ist die fluidische Leiterplattentechnologie der Universität Rostock im Vergleich zu den anderen vorgestellten Technologien in der Lage, auch komplexe monolithische Systeme mit Antriebs- und Steuerfunktionen für die Fluide herzustellen.

Die Integration der Membran und der anderen beweglichen Teile ist nur durch ein speziell entwickeltes Klebeverfahren möglich. Dabei ist eine dauerhafte Festigkeit auf den verschiedenen verwendeten Materialien (Kupfer und Polyimid) bei gleichzeitigem Erhalt der fluidischen Funktionalität zu gewährleisten. Das Fügeverfahren stellt eine Hauptschwierigkeit der Technologie mit Hinblick auf Fertigungsausbeute und Langlebigkeit gerade bei einem mono-

lithischen System dar und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit weiter optimiert. Die Untersuchungen dazu sind in Kapitel 4 dargestellt.

Die Grundlagen dieser Technologie wurden von Gräber [Gräb99] und Merkel [Mer99] Ende der 1990er Jahre entwickelt. Eine genaue Beschreibung der Technologie kann dort nachgelesen werden.

### 3.3 Komponenten der fluidischen Leiterplattentechnologie

Die bisher in der fluidischen Leiterplattentechnologie der Universität Rostock hergestellten Komponenten sollen im Folgenden kurz aufgezählt werden.

Gräber [Gräb99] entwickelte die grundlegenden Komponenten der fluidischen Leiterplattentechnologie, wie Kanäle in einer Ebene, Kanäle zwischen zwei Ebenen, Schlauchanschlüsse und Kammern sowie die entsprechende Verbindungstechnologie. Er führte auch erste Versuche zur Integration einer Membran und eines Heizers durch und entwickelte aus diesen Komponenten ein pneumatisch gesteuertes Ventil.

Die Entwicklung von ersten Sensor- und Aktoranordnungen wurde von Merkel [Mer99] durchgeführt. Er entwickelte einen Temperatursensor und einen kapazitiven Blasendetektor. Als Aktorprinzip untersuchte er den thermopneumatischen Volumenaktor. Als erstes Antriebselement für das Fluid baute er eine Viskositätspumpe auf.

Läritz [Lär99] entwickelte ein Konzept für ein Zell-Supportsystem. Dieses System beinhaltet einen pH-Sensor und einen CO<sub>2</sub>-Diffusor zur Einstellung des pH-Wertes. Mit diesen beiden Komponenten realisierte er ein komplettes Regelsystem für den pH-Wert [LP00].

Als Antriebselement für den Fluidstrom stellte Wego im Jahr 2001 [Weg01] eine Membranpumpe mit thermopneumatischem Aktor vor. Diese Pumpe erreicht einen maximalen Gegendruck von 150 mBar und einen maximalen Fluss von 500 µl/min. Die Pumpe besteht aus einer luftgefüllten Aktorkammer, die durch einen Widerstandsdraht beheizt wird. Eine 8 µm dicke Polyimidfolie bildet die Pumpmembran. Zur Gleichrichtung des Flusses werden zwei passive Ventile genutzt. Die Ventilmembran wird ebenfalls durch die Polyimidfolie realisiert. Die Pumpe besteht aus einem Stapel von vier Leiterplatten. Die Größe beträgt 14 mm · 17,5 mm · 3,5 mm. Die Pumpe ist selbstansaugend und blasentolerant. Sie wurde durch zahlreiche Details verbessert: So ersetzte Landrock [LWP02] den Heizdraht durch einen Dünnschichtheizer und ergänzte die Elektronik der Pumpe um einen Mikrokontroller. Weitere aktuelle Verbesserungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind in den Kapiteln 6.1.1.1 und 9.1 beschrieben.

Als erstes Sensorelement entwickelte Richter einen kapazitiven Differenzdrucksensor [PWR00 und WRP01]. Dieser besteht aus drei gestapelten Leiterplatten. Die Referenzelektro-



de wird durch einen scheibenförmigen Leiterzug auf der ersten Leiterplatte realisiert. Die Gegenelektrode ist eine wenige Nanometer dicke Aluminiumschicht auf einer Polyimidfolie, die durch Sputtern abgeschieden wird. Bei einer Erhöhung des Druckes wölbt sich die Membran und eine Kapazitätsänderung ist messbar. Dieses Messverfahren hat einige Nachteile, da die Materialeigenschaften in das Messergebnis eingehen und stark von der Temperatur und Feuchtigkeit abhängen. Weicker [Pag04] führte die Untersuchungen zu diesem Drucksensor fort und fand eine Möglichkeit, diese Nachteile zu eliminieren. Er nutzte die elektrostatische Kraft, um die Membran in der Mittellage zu halten. Die dafür aufgewendete Spannung ist ein Maß für den Druck.

Ein weiteres von Weicker entwickeltes Element ist ein thermomechanisches Mikroventil mit Zustandsrückmeldung [WPH04 und Pag04]. Hierbei wird eine Bimetallschnappscheibe in einen Stapel von drei Leiterplatten integriert. Das Beheizen erfolgt durch SMD-Widerstände. Beim Umschlagen der Bimetallscheibe wird ein Ausgang freigegeben, während der andere verschlossen wird. Es handelt sich also um ein 3/2-Wege-Ventil. Die Zustandsrückmeldung erfolgt durch elektrische Kontakte, die die Bimetallscheibe kurzschließt.

Götze untersuchte verschiedene Arten von passiven Mischern [Göt04, GGP05a und GGP05b]. Die verwendeten Kanäle wurden mit einer transparenten Abdeckung versehen, um den Mischvorgang beobachten zu können. Die untersuchten Multilaminationsmischer, bei denen mehrere Teilströme durch Diffusion vermischt werden, sind gut herstellbar und berechenbar. Sie stoßen jedoch an die Grenzen der Strukturgrößen der Leiterplattentechnologie, wenn sehr viele Teilströmungen erzeugt werden sollen. Daraufhin wurde ein laminarer Diffusionsmischer mit konvektiver Quervermischung entwickelt, bei dem nur zwei Teilströmungen erzeugt und durch Strömungsumlenkungen laminare Zirkulationsgebiete hervorgerufen werden, die einen konvektiven Beitrag zur Vermischung leisten. Diese Mischer sind sehr effektiv und nutzen die Standardleiterplattentechnologie mit relativ großen Strukturen.

Für die Beschreibung weiterer Komponenten sei auf [GJ04, KGP05 und PG05] verwiesen.

Aus den hier vorgestellten Komponenten ist ersichtlich, dass die an der Universität Rostock entwickelte Technologie zur Herstellung von mikrofluidischen Komponenten gegenüber den in Kapitel 3.1 aufgezählten die am weitesten entwickelte ist. Es wurden mehr komplexe und auch aktive Komponenten geschaffen als in den anderen Technologien.

In dieser Arbeit wird nun erstmals ein komplexes mikrofluidisches System bestehend aus Elektronik und Fluidik in dieser Technologie konzipiert, realisiert und charakterisiert. Für eine kurze zusammenfassende Beschreibung der hier entwickelten Mikro-FIA sei auf die folgenden Veröffentlichungen hingewiesen: [GP05, Gas06, GP06a, GP06b, GP06c, GIP07a, GIP07b, GP07a, GP07b und PG07].





## 4 Die Verbindungstechnologie

In Kapitel 3.2 ist die fluidische Leiterplattentechnologie der Universität Rostock beschrieben. Bei dieser stellt die Verbindungstechnologie einen Schlüsselpunkt dar. Es geht darum, eine dauerhaft feste Verbindung zwischen den Leiterplatten bei gleichzeitigem Erhalt der fluidischen Funktionalität herzustellen. Als Verbindungstechnologie für die Mikrofluidik in Leiterplattentechnologie hat sich das Kleben als geeignet erwiesen. Ein Verfahren zur Verklebung von Leiterplatten unter Funktionserhalt der fluidischen Kanäle wurde von Gräber [Gräb99] entwickelt. Dabei werden die zu verklebenden Leiterplatten ganzheitlich in einen Epoxydharzkleber getaucht. Nach dem Verpressen und Aushärten entstehen hohle Strukturen, die als Kanäle dienen. Diese Basistechnologie wurde seit dem beibehalten und ständig weiter verbessert. Wego [Weg01] führte Versuche zur Ermittlung der Abhängigkeit zwischen Viskosität, Ziehgeschwindigkeit und Schichtdicke durch. Landrock [LWP02] nutzte einen niedrigviskosen Epoxydharzkleber ohne Verdünnung und änderte die Vorbehandlung.

Die Fehlerquote der gefertigten Bauteile nach den Verfahren von Gräber, Wego und Landrock ist hoch und liegt für die Herstellung einer Pumpe teilweise über 50 %. Diese Ausbeute ist bei der Herstellung von Einzelteilen evtl. noch zu tolerieren, wenn auch nicht wirtschaftlich. Bei der Herstellung von monolithischen Systemen, die mehrere fluidische Bauteile beinhalten, wie sie in dieser Arbeit realisiert werden sollen, ist diese Ausbeute inakzeptabel.

Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein funktionsfähiges System aufgebaut werden kann, hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der die Einzelkomponenten fehlerfrei gefertigt werden können. Die Summenwahrscheinlichkeit ergibt sich aus dem Produkt der Wahrscheinlichkeiten, mit der die einzelnen Komponenten fehlerfrei gefertigt werden können. Dies gilt jedoch nur, wenn die Fehlerereignisse unabhängig voneinander sind. Dies soll im vorliegenden Fall zur Vereinfachung angenommen werden. In der hier vorgestellten Mikro-FIA werden zwei Pumpen verwendet. Wenn jede mit der Wahrscheinlichkeit von 50 % fehlerfrei gefertigt werden kann, beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass das komplette System fehlerfrei hergestellt werden kann, nur noch 25 %. Würden mehr Pumpen oder weitere Komponenten verwendet werden, würde dieser Wert weiter sinken. Diese Berechnung zeigt eindeutig, dass für die Herstellung eines monolithischen Systems die Ausbeute der einzelnen Komponenten sehr hoch sein muss, um die Systeme wirtschaftlich fertigen zu können. Das bedeutet für die fluidische Leiterplattentechnologie, dass die Fertigungsausbeute erheblich erhöht werden muss.

Die Klebetechnologie ist von entscheidender Bedeutung für die Fertigungsausbeute, da die meisten Fehler darauf zurückgeführt werden können. Aus diesem Grund ist es notwendig, die Klebetechnologie weiter zu verbessern. In dieser Forschungsarbeit wird deshalb eine Analyse der Verbindungstechnologie der fluidischen Leiterplattentechnologie durchgeführt und eine grundlegende Verbesserung erarbeitet. Die Untersuchung der fehlerhaften Klebungen zeigt, dass die nach dem Kleberezept von Wego hergestellten Bauteile ausfallen, weil die Klebkraft

zwischen den Platten zu gering ist (Undichtheiten in den Kammern oder Kanälen). Die nach dem von Landrock entwickelten Verfahren verklebten Bauteile fallen wegen Kleberüberschusses und Verstopfung der Kanäle aus. Es muss also ein Verfahren gefunden werden, welches die Klebkraft erhöht und gleichzeitig mit einer sehr dünnen Kleberschicht auskommt.

Im folgenden Unterkapitel sollen zuerst die Grundlagen des Klebens beschrieben werden. Danach wird die für die fluidische Leiterplattentechnologie entwickelte Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Klebkraft vorgestellt. Im Anschluss daran wird die Verbesserung des Standardverfahrens, der Epoxydharzklebung, beschrieben und drei weitere in dieser Arbeit entwickelte Klebetechnologien für die fluidische Leiterplattentechnologie vorgestellt.

## 4.1 Grundlagen des Klebens

Das Kleben ist ein Fügeverfahren, bei dem zwei Werkstoffe mit Hilfe eines Zusatzstoffes verbunden werden. Die Festigkeit einer Klebung wird durch die Adhäsionskräfte zwischen Werkstoff und Kleber und die Kohäsionskräfte im Kleber bestimmt. Demnach gibt es beim Kleben zum einen Verfahren, die als Grundlage für die Ausbildung der Adhäsionskräfte dienen, zum anderen gibt es Verfahren, die die Festigkeit der Kleberschicht bestimmen.

Zu den Verfahren, die die Haftungskräfte bestimmen, gehören die Oberflächenbehandlung der Fügeteile und der Klebstoffauftrag. Die Verfahren der Oberflächenbehandlung sind in Abbildung 5 zusammenfassend dargestellt.

Zu den Verfahren, die die Kohäsionskräfte verbessern, gehören die Durchmischung des Klebers und die Reaktionsparameter bei der Aushärtung. Eine umfassende Abhandlung zum Kleben mit zahlreichen Literaturhinweisen stellt Habenicht vor [Habe97].

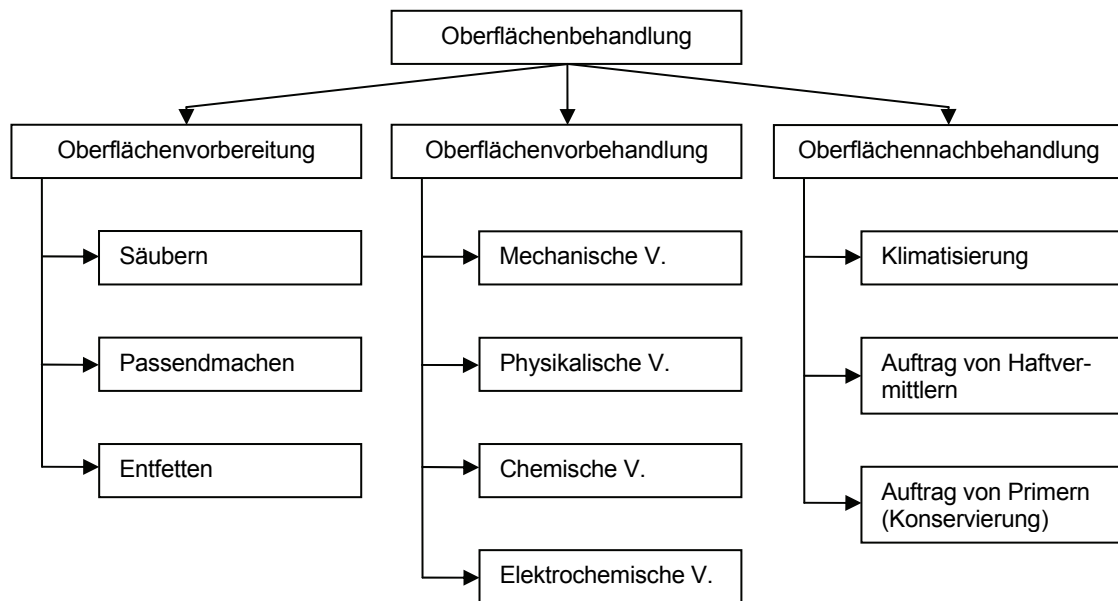


Abbildung 5: Verfahren der Oberflächenbehandlung (nach [Habe97])

In der vorliegenden Arbeit muss also untersucht werden, ob die Adhäsions- oder die Kohäsionskräfte erhöht werden müssen. Vorher soll jedoch eine Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Klebkraft speziell für die fluidische Leiterplattentechnologie vorgestellt werden.

## 4.2 Untersuchungsmethode zur Bestimmung der Klebkraft

Zur Untersuchung der Klebkraft wird durch die [DIN 53283] ein Zugversuch vorgeschrieben. Dabei werden die Fügeteile einschnittig überlappend verklebt und zur Prüfung auf Zug beansprucht. Die Klebverbindung wird dabei auf Scherkräfte beansprucht. Bei den fluidischen Kanälen tritt dieser Fall in den Hintergrund. Eine Scherkraft tritt nur auf, wenn unterschiedliche Längenausdehnungen der einzelnen Platten z.B. durch partielle Erwärmung auftreten. Die Klebstellen werden durch den Druck in den Kanälen auf Zug belastet. Deshalb soll in dieser Forschungsarbeit ein Prüfverfahren genutzt werden, welches der Anwendung adäquat ist. Dazu werden zwei Leiterplatten mit einem Testlayout verklebt und mit Druck beaufschlagt. Das Layout ergibt zusammengeklebt in der Mitte einen Hohlraum. Zwei Kanäle mit 0,5 mm Breite und zwei Kanäle mit 0,254 mm Breite führen zu diesem Hohlraum. Ein Kanal von 0,5 mm Breite umschließt den inneren Hohlraum. Am Ende aller Kanäle können Druckstutzen angeschlossen werden. Der mittlere Hohlraum wird mit Druck beaufschlagt. Steigt der Druck im äußeren Kanal, liegt ein Leck vor. Die unterschiedlich breiten Kanäle geben Aufschluss darüber, ob das gewählte Klebeverfahren genügend Klebkraft bei gleichzeitigem Funktionserhalt der Kanäle bietet. Zur Auswertung wird ein Teststand und ein Programm zur Messwerterfassung in Labview genutzt [Kin05a].

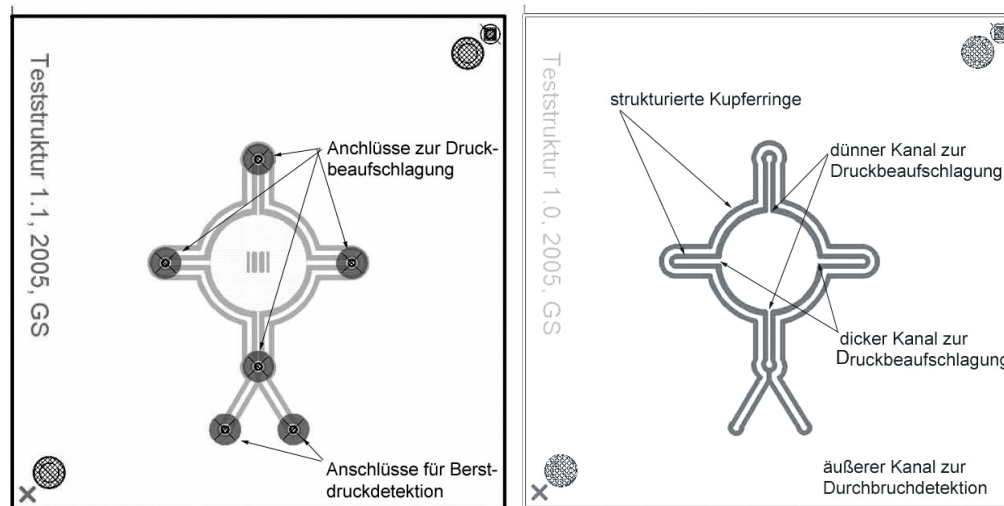


Abbildung 6: Layout der Teststruktur

Abbildung 6 zeigt das Layout der Teststruktur. Links ist das Layout der oberen, rechts das der unteren Platine abgebildet. Da bei allen folgenden Versuchen diese Struktur verwendet wird, wird der Druck, bei dem ein Leck auftritt, als Vergleichswert gewählt.

### 4.3 Untersuchungen zur Erhöhung der Klebkraft

Im folgenden Unterkapitel werden die Experimente zur Erhöhung der Klebkraft beschrieben. Die hier zusammengefassten Versuche wurden von Kintscher in Studienarbeiten durchgeführt, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit beauftragt und betreut wurden. Sie können in [Kin05a] und [Kin05b] detailliert nachgelesen werden.

Da die Kanäle durch Leiterzüge begrenzt sind, handelt es sich bei den Klebungen immer um die Materialpaarung Kupfer-Kupfer. In der Literatur werden für Epoxydharzverklebungen von Kupfer Zugscherfestigkeiten von 20 – 40 MPa angegeben [DKI97, BHT91, DB66a und DB66b], die für den vorliegenden Fall mehr als ausreichend sind. Diese Untersuchungen gehen jedoch nicht von einer wenige  $\mu\text{m}$  dünnen Kleberschicht aus.

Den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen liegt der folgende Ansatz zugrunde: Da die Klebungen nach dem Rezept von Landrock durch zu viel Kleber ausfallen, wird der dort verwendete Kleber verworfen. Es soll ein Verfahren gefunden werden, bei dem mit einer sehr dünnen Kleberschicht gearbeitet werden kann. Dazu wird das Verfahren von Wego untersucht und verbessert. Nach Kapitel 4.1 ist ersichtlich, dass entweder die Adhäsionskraft zwischen Kleber und Oberfläche oder die Kohäsionskraft im Kleber zu gering ist, wenn eine Klebnaht versagt. Welches die Fehlerursache bei den Klebungen nach dem Rezept von Wego ist, kann nicht genau ermittelt werden. Bei der Untersuchung von fehlerhaften Klebungen

konnten sowohl zu geringe Adhäsions- als auch Kohäsionskräfte beobachtet werden. Es werden deshalb zuerst die Vorbehandlung und dann die zu verklebenden Platten untersucht.

#### 4.3.1 Vorbehandlung

Als erstes wird die Vorbehandlung der Leiterplatten betrachtet. Vorher durchgeführte Benetzungstests zeigen, dass zwei Verfahren geeignet sind [Kin05a]. Der Ablauf der Vorbehandlungen ist im Folgenden beschrieben.

##### Vorbehandlung 1

1. Reinigen in Butanone für 5 min im Ultraschallbad bei einer Temperatur von 40 °C
2. Trocknen unter der Laminarbox

##### Vorbehandlung 2

1. Entfetten mit Entfetter S 1301 (Hersteller Riedel) [Ried93] für 10 min im Ultraschallbad bei einer Temperatur von 50 °C
2. Anätzen mit Pre-Etch 170 (Hersteller Schlötter) [Schl99] für 1 min bei einer Temperatur von 50 °C
3. Spülen in entionisiertem Wasser
4. Trocknen unter der Laminarbox

Ein Drucktest nach Kapitel 4.2 unter exakt gleichen Bedingungen bei Kleber, Klebstoffauftrag und Aushärtungsparameter zeigt die Unterschiede dieser beiden Verfahren.

Tabelle 3: Vergleich der Vorbehandlungen

Vorbehandlung	Berstdruck
Vorbehandlung 1 (Butanone)	6 Bar
Vorbehandlung 2 (Entfetten, Anätzen)	8 Bar

Die Ergebnisse des Testes sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Klebungen von Leiterplatten, die nach Verfahren 1 vorbehandelt sind, halten 6 Bar Druck stand. Klebungen von Leiterplatten, die nach Verfahren 2 vorbehandelt sind, halten sogar 8 Bar stand. Beide erreichte Drücke sind mehr als ausreichend für den vorgesehenen Anwendungsfall. Da das Verfahren 1 weniger Aufwand bedeutet, wird dieses bevorzugt.

### 4.3.2 Verformungen des Basismaterials

Die Untersuchung verschiedener Vorbehandlungen brachte bereits eine Erhöhung der Klebkraft, jedoch konnte die Ausfallrate dadurch nicht deutlich gesenkt werden. In diesem Kapitel sollen die zu verklebenden Leiterplatten untersucht werden.

Wego überprüfte in seiner Arbeit [Weg01] die Oberflächenrauigkeit der Leiterzüge und schlussfolgerte, dass die Kleberdicke größer sein muss als diese Rauigkeit. Er legte eine minimale Kleberschichtdicke von 1 – 2  $\mu\text{m}$  fest. Wego untersuchte jedoch nicht, ob die zu verklebenden Leiterplatten plan sind und spannungsfrei verklebt werden können. In dieser Forschungsarbeit werden die Verformungen der zu verklebenden Leiterplatten untersucht und daraus eine Schlussfolgerung für das Kleberezept abgeleitet.

Zuerst sollen die Verformungstoleranzen und Arten untersucht werden. Hanke [Hank94] hat die in Abbildung 7 gezeigten Verformungsarten von Leiterplatten definiert. Diese sind die Durchbiegung, die Durchwölbung und die Verwindung. Er gibt dafür folgende Ursachen an:

- unsymmetrischer Aufbau (einseitiges Leiterbild, Abweichungen von der Symmetrie beim Schichtenaufbau von Mehrlagenleiterplatten, einseitige Lötmaske),
- größere Abweichung der Schuss- und Kettfäden in Glasseidengewebe von der Rechtwinkligkeit zueinander,
- andersartige Spannungen im Basismaterial und
- größere Ungleichmäßigkeiten im Kupferanteil von Leiterbildern und in der Leiterbildgestaltung.

Das bedeutet, dass beim Layout auf Gleichmäßigkeit der beiden Seiten zu achten ist, auf die anderen Parameter hat nur der Hersteller des Materials einen Einfluss.

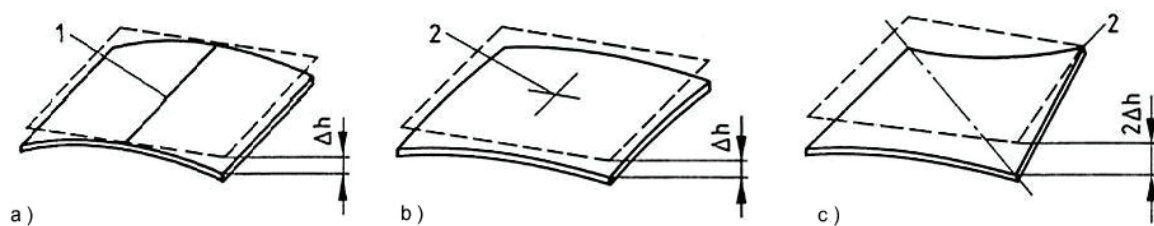
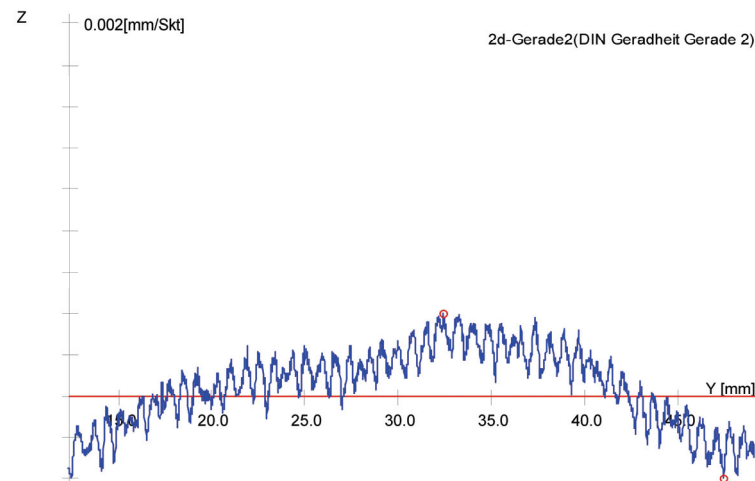


Abbildung 7: Verformungsarten von Leiterplatten [Hank94]

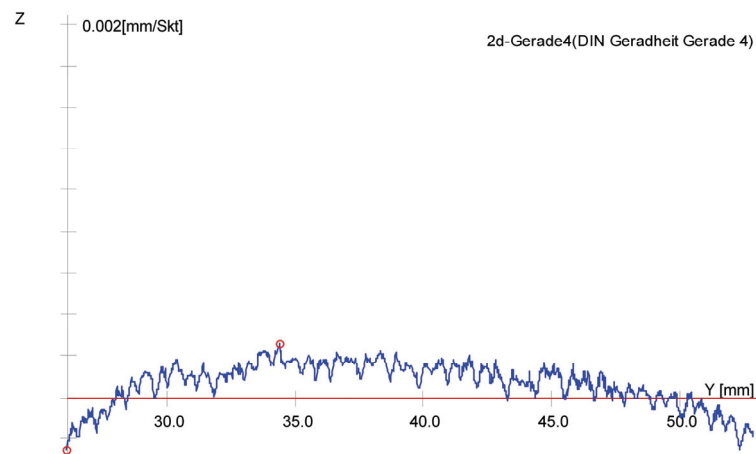
- a) Durchbiegung
- b) Durchwölbung
- c) Verwindung
- $\Delta h$  = Maß der Abweichung von der Ebene
- 1 = Berührungslinie, 2 = Berührungspunkt

Die [DIN EN 60249-2-5] definiert die maximalen Abweichungen von der Ebene für kupferkaschierte Lamine. Für beidseitig kupferkaschierte 1,5 mm dicke Leiterplatten sind Abweichungen von der Ebene von 1 % zulässig. Bei einer Kantenlänge von 50 mm sind das 500  $\mu\text{m}$ .

Die Abtastung der Oberfläche einer genutzten Leiterplatte, die von der Firma REN Technologie geliefert werden, mit einem Oberflächenscanner der Firma Carl Zeiss zeigt die tatsächlichen Abweichungen von der Ebene. In Abbildung 8 und Abbildung 9 sind die Ergebnisse des Scans einer 50 mm · 50 mm großen Leiterplatte dargestellt. Abbildung 8 a) zeigt dabei einen vertikalen, Abbildung 8 b) einen diagonalen Scan. Die maximale Durchbiegung bei den geradlinigen Scans beträgt 8 und 6  $\mu\text{m}$ . Die maximale Abweichung von der Ebene bei den kreisförmigen Scans, die in Abbildung 9 dargestellt sind, beträgt 17  $\mu\text{m}$ . Die verwendeten Leiterplatten entsprechen diesem Versuch zufolge der Norm.



a) vertikaler Scan



b) diagonaler Scan

Abbildung 8: Ebenheit einer Leiterplatte



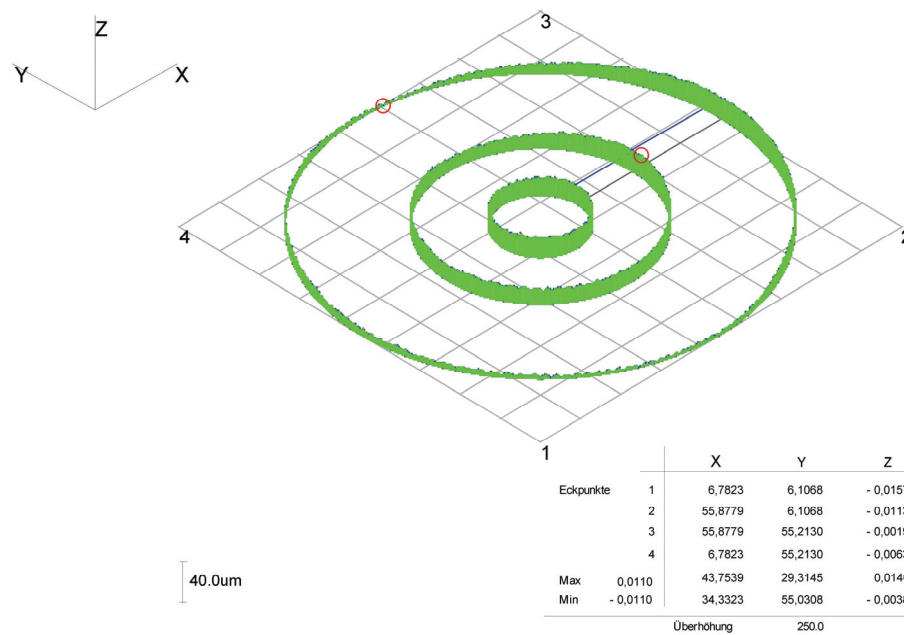


Abbildung 9: Ebenheit einer Leiterplatte (kreisförmiger Verfahrensweg)

Neben der Verwindung und Verwölbung sind auch Dickentoleranzen zugelassen, die laut EN 60249-2-5 bei 1,5 mm starken Leiterplatten max. 200  $\mu\text{m}$  betragen dürfen.

Es ist offensichtlich, dass die von Wego vorgeschlagene Kleberdicke von 1 – 2  $\mu\text{m}$  nicht in der Lage ist, die Abweichungen von der Ebene und die Dickentoleranzen auszugleichen. Werden die Leiterplatten während des Klebens verpresst, kommen sie in Kontakt und können verklebt werden. Durch die Elastizität des Basismaterials treten aber Spannungen in der Kleberschicht auf, die letztendlich zum Versagen der Klebung führen. Die Leiterplatten müssen daher passend gemacht werden. Dazu wird in dieser Arbeit vorgeschlagen, den folgenden Schritt in das Kleberezept zu integrieren. Das Material muss über die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des im Basismaterial verwendeten Harzes erwärmt werden. Über dieser geht das Harz in den weichelastischen Zustand über. Diese Temperatur ist für FR4 mit ca. 135 °C angegeben [And07]. Wird dies während des Klebevorgangs unter einem genügend großen Anpressdruck getan, werden die Leiterplatten passend gemacht. Abweichungen von der Ebene und Dickentoleranzen werden dadurch ausgeglichen. Es entsteht eine spannungsfreie Klebnaht, die dauerhaft haltbar ist.

Für die Durchführung des „Passendmachens“ wird eine Thermopresse der Firma Graseby, Typ SPECAC verwendet. Die Temperatur der Pressbacken kann vorgegeben werden. Da ein Stapelwerkzeug aus zwei 10 mm dicken Stahlplatten, Teflonfolie und FR4-Platten als Abstandhalter verwendet wird, ist die Temperatur an den zu klebenden Leiterplatten geringer. Die Pressbacken sind auf 150 °C zu erhitzen, wenn im Inneren des Stapels die Temperatur über 135 °C betragen soll. Diese Angabe beruht auf Messungen der Temperatur im Stapel.



## 4.4 Das optimierte Kleberezept

Als Ergebnis der Untersuchungen wird das im Folgenden beschriebene optimierte Kleberezept vorgeschlagen. Dabei wird auf das Anätzen der Oberfläche verzichtet, da die Klebkraft für die Anwendungen groß genug sind. Sollte eine höhere Klebkraft notwendig sein, z.B. wenn höhere Drücke in den Kanälen geführt werden sollen, kann man diesen Schritt einführen.

### Kleberezept für r&g Epoxydharz L und Härter L

1. Reinigung der Platinen
  - In Butanone bei 40 °C für 5 min im Ultraschallbad
  - Trocknen der Platinen unter der laufenden Laminarbox
2. Anmischen des Klebers
  - Abwiegen aller Komponenten in einem Becher nach folgender Reihenfolge:
    1. 7 g Harz L
    2. 2,8 g Härter L
    3. 10,2 g Ethanol
  - Verrühren der Komponenten mit einem Milchaufschäumer für ca. 5 min
  - Einfüllen des Klebstoff-Lösungsmittelgemischs in die Tauchküvette
3. Tauchen der Platine
  - Ganzheitliches Tauchen der in einem Rahmen hängenden Platine in die Küvette
  - Verbleiben der Platine für 30 s in der Küvette und anschließendes Herausziehen mit  $v = 0,1 \text{ m/min}$
4. Abdampfen des Lösungsmittels
  - Im Ofen, 10 min bei 85 °C
5. Zusammenfügen
  - Übereinanderpositionieren der Leiterplatten in dem Fügesystem
  - Verwendung von Teflonplatten zur Abtrennung der Füge Teile vom Fügesystem
6. Vernetzungsvorgang
  - Pressen des gesamten Systems in einer vorgeheizten Thermopresse (Typ SPECAC, Hersteller Graseby) für 5 min bei 150 °C und einer Gewichtskraft von 500 kg
  - Ausschalten der Heizung der Thermopresse, dadurch langsames Abkühlen des Systems auf Raumtemperatur
  - Entnahme des Systems aus der Presse nach kompletter Aushärtung (24 h)

## 4.5 Alternative Klebetechnologien

Das in Kapitel 4.4 vorgestellte Klebeverfahren eignet sich für Standardanwendungen. Für weitere Anwendungsfälle in der fluidischen Leiterplattentechnologie sind auch andere innerhalb dieser Arbeit entwickelte Verfahren interessant. So ist es für Anwendungen, in denen es auf Biokompatibilität ankommt, sinnvoll, einen Silikonkleber zu verwenden. Andere Versuche gehen von einer besseren Handhabbarkeit, Strukturierbarkeit oder einer unmittelbaren Integration des Kleberauftrages in den Leiterplattenfertigungsprozess aus.

In diesem Kapitel sollen einige Verfahren mit anderen Klebern beschrieben werden, die auch für die Leiterplattenfluidik geeignet sind.

### 4.5.1 Silikonkleber MED4930

Für Anwendungen im biologischen und medizinischen Bereich ist es unbedingt erforderlich, einen biokompatiblen Kleber zu verwenden. Silikonklebstoffe werden hier oft eingesetzt. In [Kin05b] sind Versuche beschrieben, die zur Auswahl eines Klebers und zur Erarbeitung eines Kleberezeptes durchgeführt wurden.

Das erarbeitete Klebeverfahren geht von einem raumtemperaturvernetzenden Zweikomponenten-Silikonklebstoff der Firma Nusil mit dem Namen MED4930 aus. Das genaue Rezept ist im Folgenden beschrieben:

#### Kleberezept für Nusil Silikon MED4930

1. Reinigung der Platine
  - In Butanone bei 40 °C für 5 min im Ultraschallbad
  - Trocknen der Platine unter der eingeschalteten Laminarbox
2. Grundierung der Platine
  - Einfüllen der Primerlösung SP-120 in die Küvette
  - Ganzheitliches Eintauchen der in einem Rahmen hängenden Platine in die Küvette
  - Herausziehen mit einer Ziehgeschwindigkeit von  $v = 0,1 \text{ m/min}$
  - Wiederholen des Vorgangs nach 3 – 5 min
  - Trocknung der hängenden Platine bei 50 % LF und Raumtemperatur für 30 min unter der Laminarbox
3. Anmischen des Klebers
  - Abwiegen aller Komponenten in einem Becher nach folgender Reihenfolge:
    1. 4 g Komponente A MED4930
    2. 4 g Komponente B MED4930
    3. 30 g Xylol

- Bis zur Lösung der Silikonkomponenten im Xylol Verrühren per Hand mit einem Keramikstäbchen
  - Abschließendes Rühren für 5 min mit einem Milchaufschäumer
  - Einfüllen des Klebstoff-Lösungsmittelgemischs in die Küvette
4. Tauchen der Platine
    - Ganzheitliches Eintauchen der in einem Rahmen hängenden Platine in die Küvette
    - Verbleiben der Platine für 30 s in der Küvette und anschließendes Herausziehen mit  $v = 0,1 \text{ m/min}$
  5. Zusammenfügen
    - Übereinanderpositionieren der Füge Teile in dem Fügesystem
    - Verwendung von Teflonplatten zur Abtrennung der Füge Teile vom Fügesystem
  6. Vernetzungsvorgang
    - Pressen des gesamten Systems in einer vorgeheizten Thermopresse (Typ SPECAC, Hersteller Graseby) für 5 min bei eingestellten  $170^\circ\text{C}$  und einer Gewichtskraft von 500 kg
    - Verbleiben des Systems bis zur Abkühlung auf Raumtemperatur in der Presse

In nach dem Verfahren aus Kapitel 4.2 durchgeführten Drucktests erreicht diese Klebung Berstdrücke von 3,6 Bar. Diese sind geringer als mit Epoxydharz, jedoch für den Anwendungsfall ausreichend. Problematisch ist die Klebung der Folie (Polyimid), die für den Aufbau der Pumpe benötigt wird. Die Klebnähte lassen sich nach einer Zeit von einigen Tagen leicht trennen. Eine Ursache dafür könnte sein, dass die Folie nicht mit Primer beschichtet war, da ein komplettes Tauchen der Folie in Primer nicht möglich ist. Eventuell könnte hier eine Oberflächenbehandlung durch Plasma [Habe97] eine Verbesserung bewirken. Sollte auch eine Verklebung der Folie notwendig sein, ist dieser Schritt in weiteren Forschungsarbeiten zu untersuchen.

#### **4.5.2 Pressure Sensitive Adhesives**

Pressure Sensitive Adhesives (PSA) sind im täglichen Leben in Form von Klebebändern in verschiedenen Ausführungen weit verbreitet. Ihre Anwendung ist einfach und schnell. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, diese auch für die Mikrofluidik in Leiterplattentechnik zu nutzen. Die Grundlagen der Handhabung, Herstellung und Testung von PSAs werden in [Don89] ausführlich beschrieben.

Für dieses Verfahren wird ein Transferklebeband der Firma Adhesives Research Inc. verwendet. Transferklebebänder bestehen aus einem Klebstofffilm zwischen zwei Trägerfolien. Nach Entfernen der Trägerfilme bleibt zum Verkleben nur der Klebstofffilm zwischen den Füge teilen. Das ARclear<sup>®</sup> 8154 [AR07] ist ein Transferfilm mit  $25 \mu\text{m}$  starker klarer Silikon-Klebeschicht. Der Film lässt sich durch Laser oder durch Stanzen strukturieren. Zwei Varianten sind möglich. Der Film kann in gleicher Weise wie die Kanäle strukturiert oder es kann

unstrukturierter Film verwendet werden. Mit unstrukturiertem Film kann nur die Kanalhöhe der einfachen Leiterzugdicke erzielt werden, da die gegenüberliegende Leiterplatte ebenfalls nicht strukturiert ist. Druckversuche nach Kapitel 4.2 ergeben für den strukturierten Aufbau einen Berstdruck von 3 Bar, für den unstrukturierten Aufbau beträgt der Berstdruck 6 Bar. Dieser Unterschied lässt sich dadurch erklären, dass die Belastbarkeit des Klebefilms in Scherrichtung geringer ist. Beide Drücke sind jedoch für den Anwendungsfall ausreichend. Nachteilig ist, dass die Wände der Kanäle nicht wie bei den oben beschriebenen Tauchverfahren mit Kleber abgedeckt sind. Ein großer Vorteil ist die Einfachheit und die Schnelligkeit, in der die Verbindung hergestellt werden kann.

### **4.5.3 Verbinden mit Lötstopplaminat**

Ein Schritt in der Leiterplattenherstellung ist das Aufbringen von Lötstopp. Dieser kann in Form von Lack oder Laminat aufgebracht werden. Der Lötstopp kann einfach durch Maskieren, Belichten und Entwickeln strukturiert werden. Lötstopplamine werden auch in anderen Technologien zur Herstellung von Kanälen genutzt (vgl. Kapitel 3.1, [CL03a, CL03b und SJU<sup>96</sup>]).

Die einfache Strukturierbarkeit und die nahtlose Integration in den Leiterplattenfertigungsprozess lassen den Lötstopp als sehr geeignete Fügemöglichkeit für die Leiterplattenfluidik erscheinen. Für das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren wird das Lötstopplaminat VACREL 8120 von der Firma DuPont Electronics genutzt. Dazu werden beide Platten mit dem Lötstopplaminat beschichtet, belichtet und entwickelt. Der letzte Schritt des Aushärtens wird jedoch noch nicht durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt ist die Oberfläche leicht klebrig. Diese Leiterplatten werden aufeinandergestapelt und für 60 min bei 150 °C einem geringen Druck ausgesetzt (das Handrad der Presse muss handfest angezogen werden). Das Lötstopplaminat härtet in dieser Zeit vollständig aus. Tests nach Kapitel 4.2 ergeben einen Berstdruck von 3 Bar. Dies ist für die Mikrofluidik ausreichend.

Nachteilig bei diesem Verfahren ist, dass die Kanalwände nicht abgedeckt sind. Entscheidende Vorteile sind die einfache Strukturierbarkeit der Kleberschicht und die komplette Integration der Klebetechnologie in den Leiterplattenfertigungsprozess.

## **4.6 Zusammenfassung**

Die geringe Fertigungsausbeute des Fügeverfahrens nach den Verfahren von Gräber, Wego und Landrock machte es notwendig, eine grundlegende Untersuchung des Verfahrens durchzuführen. Mit der Ausbeute von unter 50 % für elementare Komponenten können monolithische Systeme nicht wirtschaftlich hergestellt werden. Da in dieser Arbeit ein aus mehreren

fluidischen Komponenten und der Elektronik bestehendes monolithisches System hergestellt werden soll, ist eine grundlegende Verbesserung des Fügeverfahrens notwendig. Dazu wird hier das Verfahren von Wego weiterentwickelt, da es mit einer dünnen Kleberschicht auskommt. Die Untersuchung der Leiterplatten zeigt, dass die Abweichungen von der Ebene, die Leiterplatten haben dürfen (nach EN 60249-2-5) und auch haben, zu groß sind, damit diese mit der 1 – 2 µm dicken Kleberschicht ausgeglichen werden können. Dadurch entstehen Spannungen in der Klebnaht, die dann zu einem Versagen führen. Das Einfügen des Verfahrensschrittes „Passendmachen“ durch das Erwärmen des Basismaterials über die Glasübergangstemperatur, wie es in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagen wird, führt zu dauerhaft festen und spannungsfreien Klebnähten. Unter Anwendung des in Kapitel 4.4 beschriebenen optimierten Kleberezeptes, welches diesen zusätzlichen Schritt enthält, sinkt die Fehlerwahrscheinlichkeit für die Klebungen von monolithischen Systemen auf 10 %. Dies stellt einen Qualitätssprung in der Fügetechnologie der fluidischen Leiterplattentechnologie dar. Dieser Erfolg kann nur auf die konsequente Diagnose der Fehlerursachen und die damit verbundene Überprüfung aller fehlerhaften Aufbauten zurückgeführt werden.

Diese Qualität beizubehalten setzt voraus, dass das vorgeschlagene Kleberezept strikt befolgt wird, da die Parametertoleranzen beim Kleben sehr gering sind.

Weitere in dieser Arbeit entwickelte und für die fluidische Leiterplattentechnologie geeignete Klebeverfahren sind in Tabelle 4 zusammengefasst und im Vergleich zum Standardverfahren, der Epoxydharzklebung, dargestellt.

Tabelle 4: Vergleich der Klebeverfahren

<b>Klebeverfahren</b>	<b>Berstdruck</b> (nach Kapitel 4.2)	<b>Kanal aus- gekleidet</b>	<b>Zeit bis zum Aus- härten</b>
Epoxydharz (r&g Härter L, Harz L)	8 Bar	ja	24 h
Silikon MED4930	3,6 Bar	ja	5 min + Abkühlung auf Raumtemperatur
Transfertape ARclear® 8154	3 Bar (strukturiert) 6 Bar (unstrukturiert)	nein	sofort belastbar
Lötstopplaminat VACREL 8120	3 Bar	nein	60 min

Als Referenz wird das optimierte Kleberezept nach Kapitel 4.4 mit Epoxydharz in der ersten Zeile dargestellt. Dieses stellt die beste Lösung für die meisten Anwendungen dar. Man erreicht mit diesem Verfahren den höchsten Berstdruck, eine Auskleidung der Kupferleiterzüge mit dem Kleber und eine sehr gute Haftung auf der Polyimidfolie. Lediglich die Zeit bis zum

vollständigen Aushärten ist mit 24 h lang, diese kann jedoch durch Tempern auf 3 h reduziert werden.

Der Silikonkleber MED4930 stellt eine Alternative zum Epoxydharz dar, wenn eine biokompatible Auskleidung der Kanäle notwendig ist. Dabei sind die Haftkräfte ausreichend. Das einzige Problem stellt die Klebung der Polyimidfolie dar. Diese Verbindung hat keine Dauerbeständigkeit. Durch Aktivieren der Oberfläche der Folie könnte diese jedoch verbessert werden.

Die Klebung mittels Transfertapes besticht durch die schnelle und einfache Verarbeitung und erreicht genügend hohe Berstdrücke. Für das Einfügen von transparenten Abdeckungen stellt sie eine geeignete Möglichkeit dar.

Das Verwenden von Lötstopplaminat ist durch die nahtlose Integration in den Leiterplattenfertigungsprozess und die hervorragende Strukturierbarkeit sehr interessant. Die erreichten Berstdrücke sind für die Mikrofluidik mehr als ausreichend. Nachteilig bei den beiden letzten Klebverfahren ist, dass das Kupfer der Leiterzüge nicht durch den Kleber abgedeckt wird und somit mit dem Fluid in Kontakt kommt.

Mit diesen zusätzlichen Klebverfahren ist man in der Lage, ein an die Anwendung angepasstes einfaches Verfahren auszuwählen. Den Standard stellt jedoch das hier entwickelte Verfahren für Epoxydharzkleber dar.

## 5 Konzeption der Mikro-FIA

In Kapitel 2 sind die Grundlagen einer Fließ-Injektions-Analyse beschrieben. In diesem Kapitel soll das Konzept für eine portable Mikro-FIA zur Detektion von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen entwickelt werden. Dazu werden zuerst die Randbedingungen für das Fließsystem aus der chemischen Reaktion abgeleitet. Im Anschluss wird das Gesamtsystem in Teilfunktionalitäten aufgeteilt und es werden die Anforderungen an diese definiert. Das hier erstellte Konzept ist nicht technologieunabhängig. Es wird direkt ein Konzept für die Realisierung in der fluidischen Leiterplattentechnologie erarbeitet.

Die Fließ-Injektions-Analyse ist eine Methode für die quantitative Messung von Bestandteilen in Lösungen. Es wird also eine Methode definiert. Eine genaue Beschreibung der benötigten Bestandteile und des Ablaufes wird in der FIA-Definition nicht gegeben. Diese genauen Anweisungen erhält man erst nach Auswahl der durchzuführenden Detektion aus z.B. Verfahrensanweisungen des Herstellers der Anlage oder aus DIN-Normen. Der Aufwand für die verschiedenen Detektionen kann sehr unterschiedlich sein. Die Bandbreite erstreckt sich von einfachen Anlagen mit einem Flüssigkeitsstrom bis zu mehrströmigen Anlagen mit Katalysatoren oder Gasaustauschern. Konventionelle Laboranlagen sind deshalb universelle Systeme, die nur mit den Basiselementen einer FIA wie Pumpen, Injektionsventil und Detektor ausgestattet sind. Sie bieten den Platz für den Aufbau der speziellen Verfahren.



Abbildung 10: Konventionelle FIA von Lachat Instruments mit Autosampler [LA07a]

In Abbildung 10 ist eine konventionelle FIA der Firma Lachat Instruments dargestellt. Das dargestellte Gerät ist zusätzlich mit einem Autosampler ausgestattet. Der Platz für die verschiedenen Fließstrecken, auch Manifold genannt, ist auf dem rechten Teil vor dem Autosampler vorgesehen.

## 5.1 Auswahl einer Beispieldetektion

Die genauen Anforderungen an eine FIA lassen sich erst ableiten, wenn die Detektionsreaktion und das Verfahren festgelegt sind. Diese Auswahl soll in diesem Kapitel getroffen werden.

Für die Mikro-FIA in Leiterplattentechnologie wird die Detektion von Eisen(III)-Ionen gewählt. Für diese Detektion reicht ein einfacher einströmiger Manifold aus.

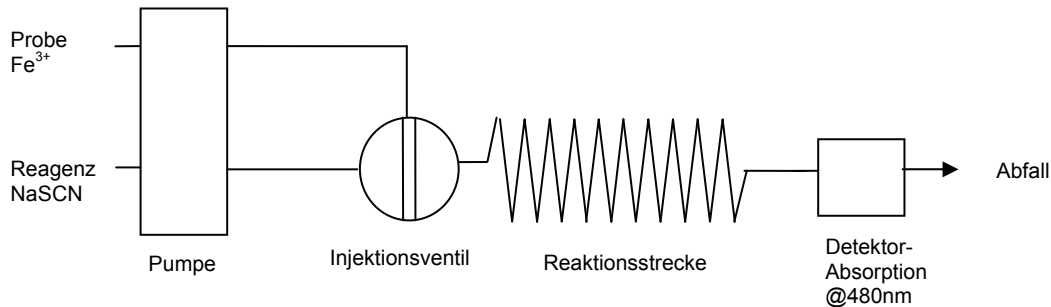
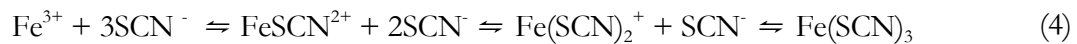


Abbildung 11: Das Prinzip einer FIA zur Detektion von  $\text{Fe}^{3+}$

Abbildung 11 zeigt das Prinzip einer FIA zur Detektion von Eisen(III)-Ionen. Als Reagenz wird Thiocyanat ( $\text{SCN}^-$ ), auch Rhodanid genannt, eingesetzt. Bei der Reaktion von Eisen(III)- und Thiocyanationen kommt es zur Bildung des tiefroten Eisenthioeyanatkomplexes  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Es handelt sich hierbei um eine schrittweise ablaufende Gleichgewichtsreaktion:



Diese Komplexbildungsreaktion ist vereinfacht dargestellt, da Eisen(III)-Ionen in wässriger Lösung als Hexaquakomplex vorliegen ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ), d.h.  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen sind von sechs Wassermolekülen auf der ersten Koordinationsschale umgeben [Wan03]. Die Gleichgewichtskonstanten zwischen den einzelnen Reaktionen charakterisieren die stufenweise Bildung des Tris(thiocyanato)eisen(III)-Komplexes  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ . Abhängig von der Konzentration der Edukte stellen sich unterschiedliche Konzentrationen der Reaktionsprodukte ein. Würden bspw. die Eisen(III)-Ionen im Überschuss eingesetzt, würde sich lediglich der Mono(thiocyanato)eisen(III)-Komplex  $\text{FeSCN}^{2+}$  bilden. Wird Thiocyanat im Überschuss eingesetzt, kommt es zur Bildung des Tris-Komplexes. In diesem Fall wird durch die  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration festgelegt, wie viel  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  sich bildet. Die schrittweise Reaktion kann vereinfacht geschrieben werden:



Das Gleichgewicht liegt hier auf der rechten Seite (Gleichgewichtskonstante  $K = 126 \text{ M}^{-1}$ ). Die in der Lösung vorhandenen Eisen(III)-Ionen werden also vollständig gebunden und



können detektiert werden. Als Faustregel hat sich ein 100-facher Überschuss an SCN-Ionen als günstig erwiesen [Wan03]. Als Reagenz wird Natriumthiocyanat (NaSCN) verwendet.

Die beschriebenen Reaktionen laufen im Millisekunden-Bereich ab. Eine Zugabe von Energie oder Katalysatoren ist nicht erforderlich. Nachteile sind jedoch die geringe zeitliche Stabilität des Komplexes und die Abhängigkeit der Farbintensität vom pH-Wert, von der Salzkonzentration, der Säureart und der Temperatur. Durch geeignete Maßnahmen lassen sich diese Nachteile in akzeptablen Grenzen halten, wie Patel und andere in [PTC97] beschreiben.

Das Reagenz NaSCN kann als Trägerstrom verwendet werden, da es eine preiswerte und ungefährliche Chemikalie ist. Die Probe wird direkt in den Reagenzstrom injiziert.

Der Mischkanal muss lang genug sein, damit eine vollständige Durchmischung von Reagenz und Probe erfolgen kann. Er sollte jedoch so kurz wie möglich sein, damit es zu einer möglichst geringen Verdünnung der Probe kommt. Die genaue Länge wird auch bei konventionellen Anlagen nach einer Optimierung festgelegt.

Das Reaktionsprodukt Eisenthiocyanat kann durch Messung der Absorption bei der Komplementärfarbe (ca. 480 nm Wellenlänge) detektiert werden. Eine fotometrische Messzelle ist nach dem Ende der Reaktionsstrecke anzuordnen.

## 5.2 Konzept der Mikro-FIA

Nachdem die Randbedingungen für das Fließsystem anhand der chemischen Reaktion festgelegt sind, kann mit der Konzeption des gesamten Systems fortgefahren werden. Das System kann in die folgenden drei Teile unterteilt werden.

### 1. Die Nutzerschnittstelle

Die Nutzerschnittstelle bildet das Interface zwischen Benutzer und System. Dem Nutzer sollen alle notwendigen Informationen übersichtlich dargestellt werden und Zugriff auf die zu steuernden Parameter gewährt werden.

### 2. Die Steuerung

Die Steuerung stellt das Bindeglied zwischen der Nutzerschnittstelle und der Fluidik dar. Sie besteht aus einer Elektronik, die die Steuerbefehle der Nutzerschnittstelle umsetzt und die Bestandteile der Fluidik, wie die Pumpen und den Detektor, entsprechend ansteuert. Des Weiteren werden die Messwerte aufgenommen und der Nutzerschnittstelle bereitgestellt.

### 3. Das Fließsystem

Die Fluidik beinhaltet alle notwendigen Komponenten für die Durchführung der chemischen Detektionsreaktion. Im Fließsystem wird das gesamte Fluidhandling durchgeführt, welches das Fördern des Reagenzes und der Probe, das Dosieren der Probe, das Mischen von Probe und Reagenz sowie die Detektion des Reaktionsproduktes beinhaltet.

Die Fluidik und die Steuerung sind als monolithisches System, welches aus einer fluidisch-elektronischen Mehrebenenleiterplatte besteht, konzipiert. Das bedeutet, dass die Steuerung und die Fluidik in bzw. auf einem Stapel von Leiterplatten realisiert werden.

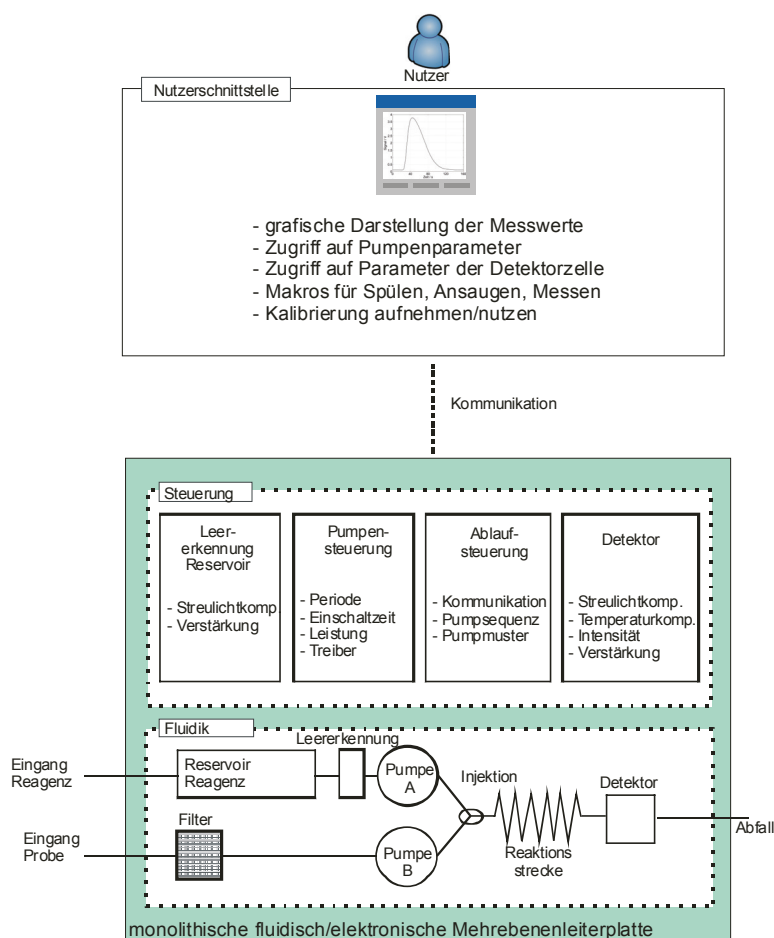


Abbildung 12: Konzept der Mikro-FIA zur Detektion von  $\text{Fe}^{3+}$

Abbildung 12 zeigt das Konzept der Mikro-FIA in Leiterplattentechnologie zur Detektion von Eisen(III)-Ionen. Man kann die Unterteilung des Gesamtsystems in die drei Teilsysteme erkennen. Diese drei Teilsysteme sind wiederum in Funktionalitäten unterteilt. Der Informationsfluss in Abbildung 12 verläuft vertikal, während der Stofffluss (Flüssigkeitstransport) horizontal verläuft. Der Informationsfluss zwischen Steuerung und Fluidik ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet.

Im Folgenden sollen die Anforderungen an die einzelnen Teile des Systems zusammengefasst werden.

## 1. Benutzerschnittstelle

Die Benutzerschnittstelle wird durch einen externen Computer realisiert, da eine komfortable Bedienung mit ergonomischer grafischer Oberfläche wünschenswert ist. Der Computer kann ein Standard-PC, ein Laptop oder ein portabler Handheld Computer (PDA) sein. Die Anforderungen an die Nutzerschnittstelle sind:

- grafisches Darstellen und Speichern der Messsignale,
- Steuerung der Pumpen (Leistung, Tastweite, Periode),
- programmierbare Betriebsmodi für das Spülen, das Ansaugen und das Messen,
- Aufnahme und Speicherung der Kalibrierkurve,
- Nutzung der Kalibrierkurve während der Messung und
- Kommunikation mit der Mikro-FIA.

## 2. Steuerung

Die Steuerung des Systems untergliedert sich in die folgenden Funktionalitäten:

### *Pumpensteuerung*

Es sollen zwei Pumpen individuell angesteuert werden. Dabei sollen für jede Pumpe der Einschaltzeitpunkt, die Einschaltdauer und die Pumpleistung einstellbar sein.

### *Ablaufsteuerung*

Es ist die Kommunikation mit der Benutzerschnittstelle über den USB sicherzustellen (Empfang und Umsetzung der Steuerbefehle, Senden der Messwerte). Des Weiteren sind verschiedene Pumpmuster zu realisieren, die den ständig wiederkehrenden Aufgaben wie der Injektion beim Messen, dem Spülen oder dem Ansaugen dienen.

### *Leerererkennung für das Reservoir*

Die Fluidik beinhaltet ein Reservoir für das Reagenz. Dieses ist mit einem Detektor auszustatten, welcher erkennt, ob noch Flüssigkeit im Reservoir vorhanden ist. Dieser Detektor und die dazugehörige Auswertung sind Bestandteile der Steuerung.

### *Detektorauswertung*

Die Konzentration des entstandenen Reaktionsproduktes ist durch Absorptionsmessung zu bestimmen. Dafür wird eine fotometrische Messzelle, bestehend aus monochromatischer

Lichtquelle und Fotoempfänger, benötigt. Diese sollte keine Temperaturdrift bzw. eine Kompensation beinhalten und unempfindlich gegenüber Nebenlicht sein. Die Einstellung der Lichtintensität und die Verstärkung des Fotosignals sind ebenfalls Bestandteile der Steuerung.

### 3. Fließsystem

Der dritte Teil des Systems ist die Fluidik. Er soll das gesamte Fluidhandling für eine portable FIA zur Detektion von Eisen(III)-Ionen durchführen. Dafür werden die folgenden Komponenten benötigt: das Reagenz (NaSCN), die Probenzuführung, zwei Pumpen, die Injektion, die Reaktionsstrecke, der Detektor und der Ausgang. Diese Bestandteile wurden bereits in Kapitel 5.1 definiert. Im Folgenden sollen die Anforderungen an diese Einzelteile beschrieben werden.

#### *Reagenz*

Für ein portables Gerät ist es wichtig, dass alle benötigten Substanzen vorrätig und wenn möglich im System integriert sind. Das Reagenz sollte also in ausreichender Menge im System vorhanden sein. Die Zuführung zur FIA sollte blasenfrei erfolgen, um kontinuierlich messen zu können. Eine Nachfüllmöglichkeit und eine Füllstandserkennung bzw. Leererkennung sollte integriert werden.

#### *Probenzuführung*

Der FIA muss die Probe blasenfrei und mit möglichst geringer Verzögerung d.h. geringem Totvolumen zugeführt werden. Es ist eine Filtration erforderlich, um das Fließsystem nicht zu verunreinigen.

#### *Pumpen*

Die Pumpen dienen dem Flüssigkeitstransport in der Anlage. Es sind zwei Pumpen notwendig: die eine für den Transport des Reagenzes, die andere für die Probe. Beide Pumpen sollten individuell steuerbar sowie blasentolerant sein und keinen Einfluss auf den Detektor haben. Manche Detektoren reagieren empfindlich auf pulsierende Strömungen. Die bisher in der Leiterplattenfluidik hergestellten Pumpen weisen eine starke Pulsation auf. Die Dosiergenauigkeit der Pumpen muss hoch sein, da die Probenmenge einen direkten Einfluss auf die Peakhöhe hat.

### *Injektion*

Die Injektion sichert die Zufuhr eines definierten Volumens in den kontinuierlich fließenden Trägerstrom (im vorliegenden Fall das Reagenz). In konventionellen Anlagen werden hier Injektionsventile verwendet, die von 6 bis zu 16 Anschlüsse besitzen. Ein solch komplexes Ventil ist in der Leiterplattenfluidik noch nicht realisiert. Deshalb muss hier ein anderes Verfahren gefunden werden. Die Injektionsstelle ist so zu gestalten, dass sie wenig Totvolumen hat, eine geringe Verschleppung aufweist und gut gegenüber dem Probenreservoir abdichtet.

### *Reaktionsstrecke*

Die Reaktionsstrecke muss ausreichend lang für eine vollständige Durchmischung und Reaktion sein. Beispielsweise wird für die Detektion von Chlorid mit  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , der auch eine Farbreaktion mit Rhodanid zugrunde liegt, eine Länge von 50 cm vorgeschlagen [DIN 15682]. Dies ist in einem Mikrosystem schwierig zu realisieren. Die Reaktionsstrecke darf aber auch nicht zu lang sein, damit die Probe nicht unnötig verdünnt wird. Die Wand sollte glatt sein, damit es zu möglichst geringer Verschleppung kommt. Für konventionelle Verfahren werden Schläuche mit 0,5 – 1 mm Innendurchmesser vorgeschlagen, die in einigen Fällen gewickelt oder verknotet werden, um durch die Strömungsumlenkungen eine gute Durchmischung zu erreichen. Da die Durchmischung im Mikrobereich durch die streng laminare Strömung nur durch Diffusion erfolgt, ist diesem Teil eine besondere Bedeutung zuzumessen.

### *Detektor*

Die Detektion erfolgt fotometrisch durch Messung der Absorption bei einer Wellenlänge von 480 nm. Der Detektor kann aus einer Fotodiode und einer LED mit der entsprechenden Wellenlänge bestehen. Der optische Pfad muss lang genug sein, um eine gute Empfindlichkeit zu erreichen, darf aber nicht zu lang sein, da sonst über einen zu großen Bereich integriert werden würde. In konventionellen Systemen hat sich die Länge von 10 mm als Standard etabliert. Dies ist eine Größenordnung, die in einem Mikrosystem schwierig zu realisieren ist.

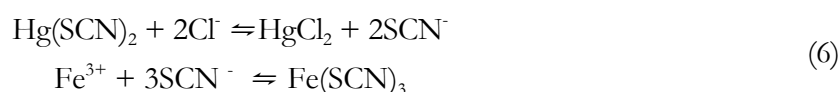
Der Detektor sollte ein geringes Rauschen aufweisen, temperatur- und umgebungslichtunabhängig sein sowie nicht durch die pulsierende Strömung der Pumpen beeinflusst werden.

Damit sind alle Anforderungen an die Mikro-FIA und ihre Bestandteile zusammengetragen und es kann mit der Realisierung begonnen werden. Weitere Anforderungen werden erst während der Erarbeitung der Lösungsmöglichkeiten für die Komponenten aufgrund nicht idealer Eigenschaften der einzelnen Bestandteile deutlich. Diese werden dann dort betrachtet.

### 5.3 Nutzung der Mikro-FIA für weitere Detektionen

Der Hauptunterschied zur konventionellen FIA liegt darin, dass die Mikro-FIA nicht die Flexibilität einer herkömmlichen Anlage aufweisen muss. Die Mikro-FIA kann spezialisiert für einen Reaktionstyp aufgebaut werden. Ein Umrüsten ist nicht notwendig, da man für die verschiedenen Detektionen spezialisierte FIAs vorhalten kann.

Mit dem gleichen hier konzipierten Aufbau einschließlich der Detektorzelle lassen sich jedoch auch andere Detektionen als die von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen durchführen, wie z.B. die Detektion von Chloriden in Wasser. Dazu wird folgende chemische Reaktion genutzt:



Als Reagenz wird Quecksilber(II)-Thiocyanat verwendet. Dies reagiert zu Quecksilberchlorid und Thiocyanat-Ionen. Die frei gewordenen Thiocyanat-Ionen reagieren mit Eisen(III)-Ionen zum Eisenthiocyanat-Komplex. Das  $\text{Fe(SCN)}_3$  ist das gleiche Reaktionsprodukt wie bei der  $\text{Fe}^{3+}$ -Detektion und kann mit dem identischen Detektor quantitativ bestimmt werden [LA07b, DIN 15682].

Auch die folgenden Detektionen, die in der Datenbank [LA07b] des Herstellers Lachat Instruments aufgeführt sind, lassen sich mit dem gleichen Aufbau durchführen:

- Gesamtmenge an Eisen in Wasser (Methode 10-126-18-1-C),
- Thiocyanat in Wasser (Methode 10-229-00-1-A) und
- Chlorid in Wasser (Methode 10-117-07-1-A) (siehe oben).

Die Methodennummer bezieht sich auf die Nummer in der Datenbank von Lachat Instruments [LA07b]. Diese Möglichkeiten zeigen eine vielseitige Verwendbarkeit des Aufbaus, sollen im Rahmen dieser Arbeit aber nicht getestet werden.

## 6 Erarbeitung von Lösungsmöglichkeiten für die Komponenten

Im vorhergehenden Kapitel 5 wurden die Anforderungen an eine Mikro-FIA zusammengetragen und eine Konzeption erarbeitet. In diesem Kapitel wird nun die Erarbeitung der Lösungsmöglichkeiten für die einzelnen Komponenten der Mikro-FIA in der PCB-Technologie beschrieben. Die Unterteilung in die Bestandteile Fluidik, Steuerung und Nutzerschnittstelle bleibt auch hier bestehen. Da die Fluidik der innovativste Bestandteil ist und die Steuerung und die Nutzerschnittstelle das nichtideale Verhalten der fluidischen Komponenten ausgleichen müssen, wird mit der Beschreibung der Fluidik begonnen. Im Anschluss daran werden die Realisierung der Steuerung und der Nutzerschnittstelle beschrieben.

### 6.1 Die Fluidik

In diesem Unterkapitel wird die Erarbeitung der Umsetzungsmöglichkeiten der Fluidik für eine Mikro-FIA in der Leiterplattentechnologie beschrieben. Dabei wird ausgehend von den üblichen Lösungen in konventionellen Anlagen, die meist nicht direkt genutzt werden können, eine Lösungsmöglichkeit in der fluidischen Leiterplattentechnologie erarbeitet. Die Untergliederung erfolgt nach Komponenten des Fließsystems. In den einzelnen Unterkapiteln sind auch die während dieser Arbeit durchgeführten Iterationen und Optimierungen der Komponenten beschrieben.

Zuerst soll kurz der Herstellungsprozess eines Systems beschrieben werden. Nach der Festlegung der Funktionalität werden die einzelnen Leiterplatten mit dem Leiterplattenentwurfsprogramm EAGLE® der Firma Cadsoft entworfen. Dieses Programm ist nicht auf den Entwurf von fluidischen Leiterplatten spezialisiert, eignet sich aber aufgrund der Möglichkeit des manuellen Zeichnens von Leiterzügen für diese Aufgabe. Manche Komponenten erstrecken sich über mehrere Lagen der Leiterplatten, wie z.B. die Pumpen (vier Leiterplatten). Beim Entwurf ist also mit höchster Umsicht vorzugehen, da die zu verklebenden Leiterzüge absolut deckungsgleich sein müssen. Eine dreidimensionale Visualisierung wäre von Vorteil.

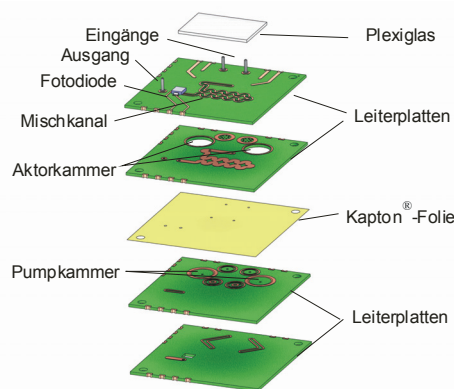


Abbildung 13: 3D-Visualisierung der FIA in SolidWorks (Explosionsansicht)

Abbildung 13 zeigt eine 3D-Visualisierung der Fluidik der Mikro-FIA, wie sie z.B. mit dem Programm SolidWorks erstellt werden kann. Man erkennt die einzelnen Leiterplatten, die Kapton<sup>®</sup>-Folie und die Plexiglasabdeckung für den Mischkanal. Schnitt- und Explosionsansichten machen eine Fehlersuche noch vor der Fertigung der Leiterplatten sehr effektiv. Nachteilig bei dieser Visualisierung ist, dass auch sie von Hand auf Grundlage der EAGLE<sup>®</sup>-Daten erstellt werden muss. Eine automatisierte Konvertierung wäre von Vorteil.

Nach dem Entwurf werden die einzelnen Leiterplatten in der hauseigenen Fertigungsstrecke angefertigt. Im Anschluss an die Herstellung der einzelnen Platinen wird das System in einem speziell entwickelten Klebeverfahren, welches in Kapitel 4.4 ausführlich beschrieben ist, zusammengefügt. Im Anschluss an einen ersten Funktionstest der Fluidik wird die Elektronik auf einer Außenseite der Mehrebenenleiterplatte bestückt.

Im Folgenden soll das Erarbeiten von Lösungsmöglichkeiten für die einzelnen Komponenten dargestellt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass diese Komponenten nicht einzeln gefertigt werden, sondern alle in einem Stapel von Leiterplatten untergebracht sind. Dieses Prinzip des monolithischen Systems ist in Abbildung 13 zu erkennen. Alle Komponenten sind in einem Stapel von vier Leiterplatten und einer Kapton<sup>®</sup>-Folie realisiert. Das bedeutet gleichzeitig, dass der Ausfall eines Teils zum Ausfall des gesamten Systems führt. Ein Kombinieren der einzelnen Komponenten und Verbinden über Schläuche wäre prinzipiell möglich, widerspricht jedoch dem Konzept des monolithischen Aufbaus und hätte einen höheren Fertigungsaufwand und ein größeres, unhandlicheres und teureres System zur Folge.

Auch wenn es sich um ein monolithisches System handelt, werden die Komponenten in den folgenden Unterkapiteln einzeln betrachtet, da diese spezifische Eigenschaften haben und entsprechend auch Probleme bei der Umsetzung zeigen. Durch eine separierte Betrachtung lassen sich Optimierungen und die notwendigen Iterationen besser darstellen.



### 6.1.1 Die Pumpen

Die Anforderungen an die Pumpen sind in Kapitel 5.2 beschrieben. Kurz zusammengefasst lauten diese: Blasentoleranz, sehr gute Wiederholgenauigkeit und ein Flussbereich bis max. 1 ml/min. In konventionellen FIA-Anlagen werden häufig Peristaltikpumpen verwendet. Die Möglichkeit, externe Pumpen zu verwenden, wird hier von Anfang an außer Acht gelassen, da es sich um ein monolithisches System, realisiert in Leiterplattentechnologie, handeln sollte. Es müssen also Pumpen verwendet werden, die in Leiterplattentechnologie hergestellt werden können. Von dieser Art Pumpen gibt es derzeit nur zwei. Die thermopneumatisch betriebene Mikropumpe von Wego [Weg01] und die mit Piezoaktoren versehene Peristaltikpumpe von Nguyen [NH01]. Beide Pumpen würden sich von den Eigenschaften her für die Anwendung eignen. Stawinski untersuchte in seiner Diplomarbeit [Sta05], die im Rahmen dieser Forschungsarbeit angefertigt wurde, einen dem von Nguyen ähnlichen Aufbau. Es kann mit diesem Aufbau aber keine ausreichende Dichtwirkung zwischen Piezoaktoren und Ventilsitzen erzielt werden, so dass eine Reproduzierbarkeit im Pumpvolumen nicht erreichbar ist.

Für die Pumpe von Wego, die an der Universität Rostock entwickelt wurde, liegen genaue Fertigungsdaten und Erfahrungen vor, deshalb soll diese Pumpe zum Einsatz kommen. Es handelt sich hier um eine Mikromembranpumpe mit einem luftgefüllten thermopneumatischen Aktor. Zwei passive Membranventile sorgen für die Gleichrichtung des Flusses. Der maximal erreichbare Fluss beträgt 500  $\mu\text{l}/\text{min}$ , der maximale Gegendruck 150 mBar. Der Heizer des thermopneumatischen Aktors hat einen Widerstand von 8 – 12  $\Omega$  (nominal 10  $\Omega$ ). Die mittlere umgesetzte Leistung beträgt bei maximalem Fluss 0,5 W. Diese Pumpe erreicht eine Wiederholgenauigkeit von  $\pm 0,4\%$  des Volumens von 30 Pumphyben. Für eine genaue Beschreibung sei auf die Dissertation von Wego [Weg01] und die Verbesserungen durch Landrock [LWP02] hingewiesen. An dieser Stelle soll eine kurze Beschreibung der Wirkungsweise genügen.

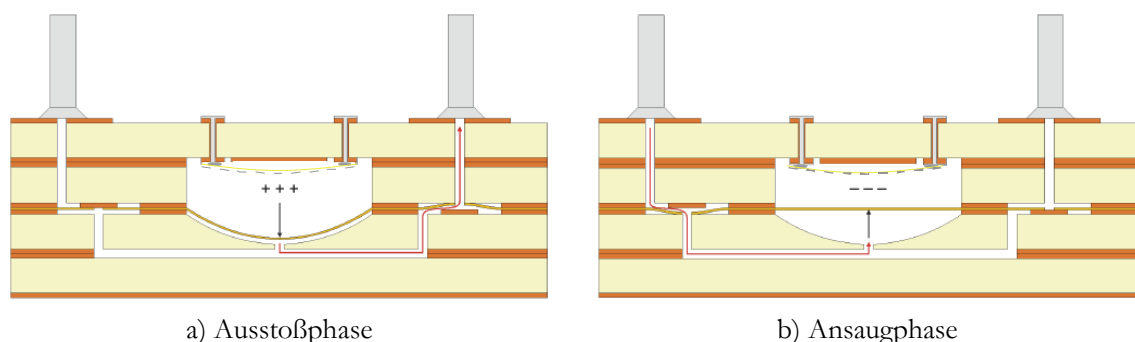


Abbildung 14: Arbeitsphasen der Mikropumpe [Weg01]

Abbildung 14 dient zur Veranschaulichung des Aufbaus und der Arbeitsweise der Mikropumpe von Wego. Es ist ein Querschnitt durch die Pumpe dargestellt, die aus vier strukturierten Leiterplatten und einer Kapton<sup>®</sup>-Folie besteht. Das Basismaterial der Leiterplatten ist gelblich, die Kupferleiterzüge sind rötlich dargestellt. In der Mitte befindet sich die Aktorkammer mit dem Heizer. Die Membran, gelb eingezeichnet, trennt die Aktor- von der Pump-

kammer. Das Ein- und das Auslassventil befinden sich jeweils unter dem Ein- bzw. Auslassstutzen. Die Membran, die Aktor- und Pumpkammer trennt, dient gleichzeitig als Arbeitsmembran in den Ventilen. In Abbildung 14 sind die beiden Arbeitsphasen dargestellt. In Teilbild a) wird der Heizer bestromt. Die elektrische Energie wird im Aktormedium (Luft) dissipiert und die Temperatur steigt. Damit sich das thermodynamische Gleichgewicht wieder einstellt, muss sich auch der Druck erhöhen. Die flexible Membran kann dem Druck nachgeben und es wird das Pumpmedium aus der Pumpkammer gepresst. Durch den Druckanstieg wird das Eingangsventil geschlossen und das Ausgangsventil geöffnet. Es entsteht ein Volumenstrom von der Aktorkammer zum Auslass.

Mit dem Abschalten des Heizers beginnt die Ansaugphase, die in Abbildung 14 b) dargestellt ist. Das Gas in der Aktorkammer kühlt ab und erreicht wieder sein ursprüngliches Volumen. Dadurch bewegt sich die Membran wieder in den Ausgangszustand und es entsteht ein Unterdruck in der Pumpkammer. Dieser setzt sich zu den Ventilen fort, schließt das Ausgangsventil und öffnet das Einlassventil. Es entsteht ein Volumenstrom vom Einlass zur Aktorkammer.

Der Fluss der Pumpe weist eine starke Pulsation auf [Weg01]. Untersuchungen von Akker [Akk99] und eigene Tests (vgl. Kapitel 9.4) haben ergeben, dass diese Pulsation keinen negativen Einfluss auf das Messergebnis hat, da der verwendete Detektor (vgl. Kapitel 6.1.4) keine Geschwindigkeitsabhängigkeit besitzt.

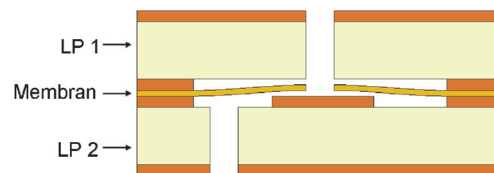


Abbildung 15: Passives Ventil der Mikropumpe [Weg01]

In Abbildung 15 ist ein passives Ventil der Pumpe als Detail dargestellt. Dieses Ventil ist entscheidend für die Pumpcharakteristik verantwortlich. In der Abbildung befindet sich unten der Eingang und oben der Ausgang des Ventils. Die Membran befindet sich im geöffneten Zustand und schwebt über dem Ventilsitz (d.h. am Einlass liegt ein Überdruck an). Dadurch, dass die Ventilmembran nicht vorgespannt ist und lose auf dem Ventilsitz aufliegt, benötigt sie einen gewissen Gegendruck, um dicht zu schließen. Der Verlauf eines normalen Pumphybes wird durch einen schnellen Vorwärtsfluss, einen unmittelbar folgenden schnellen Rückfluss und eine Phase mit ruhendem bzw. sehr langsamem, rückwärts gerichtetem Fluss gekennzeichnet. Der schnelle Rückfluss kommt dabei dadurch zustande, dass sich die Ventilmembran erst zurück auf den Ventilsitz bewegen muss und einen Gegendruck benötigt, um zu dichten. Der langsame Rückfluss ist auf Verunreinigungen auf dem Ventilsitz zurückzuführen. Ein typischer Verlauf von Pumphyben ist in Abbildung 17 dargestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Pumpe weiter optimiert. Eine Optimierungsrichtung betrifft die Fertigung. Die erzielte Fertigungsausbeute nach dem von Wego vorgeschlagenen

Fertigungsprozess liegt teilweise nur bei 50 %. Die Fehler liegen vorwiegend in der Klebertechnologie. Diese wird in dieser Arbeit grundlegend untersucht und verbessert. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Kapitel 4 ausführlich dargestellt. Weiterhin sollen die Fehlermöglichkeiten durch konstruktive Maßnahmen verringert werden. Diese Maßnahmen werden in Kapitel 9.1 zusammen mit den während der Fertigung auftretenden Fehlern beschrieben. Daneben sollen in dieser Arbeit nicht nur die Fertigungsausbeute, sondern auch die Eigenschaften der Pumpe verbessert werden.

Die Pumpe bestimmt als treibendes Element in der Mikro-FIA entscheidend das Verhalten und die Handhabbarkeit des Gesamtsystems. Für die Handhabung des Systems ist ein robustes Pumpverhalten notwendig. Darunter versteht man, dass die Pumpen selbst ansaugend und blasentolerant sind. Blasen können bspw. beim Ansaugen der Probe in die Pumpe transportiert werden oder gasen aus der Flüssigkeit aus, wenn diese mit Gas gesättigt ist. Diese Blasen sollten keinen Einfluss auf das Pumpverhalten haben. Eine weitere wichtige Eigenschaft für den Betrieb in der Mikro-FIA ist eine hohe Dosiergenauigkeit. Die Zeit gesteuerte Injektion, wie sie in diesem System genutzt wird, erfordert für ein genau definiertes Injektionsvolumen eine konstante Förderrate. Fehler in der Dosiergenauigkeit gehen direkt in das Messergebnis ein. Die Toleranz gegenüber Partikeln und Verunreinigungen, wie sie in Wasserproben auftreten können, ist ebenfalls notwendig.

Zuerst sollen in Kapitel 6.1.1.1 die Optimierungskriterien für einen robusten Betrieb der Pumpe anhand von Berechnungen ermittelt werden. In Kapitel 6.1.1.2 werden die Ergebnisse dieser Optimierungen dargestellt.

#### **6.1.1.1 Optimierungskriterien der Pumpen**

Für das Optimierungskriterium der Blasentoleranz wird zuerst untersucht, welche Designparameter der Pumpe auf einen robusten Betrieb Einfluss haben. Dazu soll zunächst das Prinzip der Pumpe betrachtet werden. Die Pumpe besteht aus einer oszillierenden Membran, die während eines Arbeitszyklus ein bestimmtes Volumen verdrängt. Diese Membran befindet sich in einer Pumpkammer. Das Volumen der Pumpkammer, welches während des Pumphubes nicht verdrängt wird, wird Totvolumen genannt. Das Verhältnis zwischen Hubvolumen  $\Delta V$  und Totvolumen  $V_0$  wird als Kompressionsverhältnis  $\varepsilon$  bezeichnet:

$$\varepsilon = \frac{\Delta V}{V_0} \quad (7)$$

Die Gleichrichtung der oszillierenden Bewegung des Fluids, die durch die Membran hervorgerufen wird, erfolgt durch passive Membranventile. Während eines Arbeitszyklus der Pumpe entsteht durch die Bewegung der Membran ein Überdruck. Dieser Druck muss groß genug sein, um die Ventile zu öffnen. Demzufolge ist die grundlegende Bedingung für das Funktionieren einer Membranpumpe die folgende:

$$|\Delta p| > |\Delta p_{krit}| \quad (8)$$

$\Delta p$  ist dabei der von der Membran generierte Überdruck,  $\Delta p_{krit}$  ist der Druck, der notwendig ist, um die Ventile zu öffnen. Nur wenn die Pumpe komplett mit einem inkompressiblen Medium gefüllt ist, wird der von der Membran generierte Druck direkt auf die Ventile weitergeleitet. Da aber alle Medien kompressibel sind, werden die Druckspitzen gedämpft. Dieses Dämpfungsverhalten soll im Folgenden für Gase und Flüssigkeiten getrennt betrachtet werden.

Wird von einem idealen Gas ausgegangen und eine adiabatische Zustandsänderung vorausgesetzt, gilt das Gesetz von Poisson:

$$pV^\kappa = konst. \quad (9)$$

Dabei ist  $\kappa$  der Adiabatenkoeffizient des Gases ( $\kappa \approx 1,4$  für Luft). Wird der Ausgangszustand mit  $p_0$ , dem atmosphärischen Druck, und dem Totvolumen mit dem Endzustand eines Pumphubes in Gleichung (9) gleichgesetzt, ergibt sich:

$$p_0 V_0^\kappa = (p_0 + \Delta p) \cdot (V_0 + \Delta V)^\kappa \quad (10)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (7) und (10) in Gleichung (8) erhält man als Kriterium für das Pumpen von Gasen:

$$\varepsilon_{gas} > \left( \frac{p_0}{p_0 - |\Delta p_{krit}|} \right)^{\frac{1}{\kappa}} - 1 \quad (11)$$

Wenn der Öffnungsdruck der Ventile klein gegenüber dem atmosphärischen Druck ist, kann die Gleichung wie folgt vereinfacht werden:

$$\varepsilon_{gas} > \frac{1}{\kappa} \frac{|\Delta p_{krit}|}{p_0} \quad (12)$$

Für die Abschätzung der Fähigkeit, Flüssigkeiten zu pumpen, muss das Dämpfungsverhalten von Flüssigkeiten betrachtet werden. Die Kompressibilität von Flüssigkeiten lässt sich wie folgt berechnen:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\gamma \Delta p \quad (13)$$

Dabei ist  $\gamma$  der Kompressibilitätsfaktor für Flüssigkeiten,  $\Delta V$  ist die Volumenänderung und  $V$  das Ausgangsvolumen. Für Wasser ist  $\gamma = 0,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{N}$ . Ist die Pumpe komplett mit einer Flüssigkeit befüllt, gilt die Zustandsgleichung:

$$V_0 + \Delta V = V_0(1 - \gamma \Delta p) \quad (14)$$

Zusammen mit den Gleichungen (7) und (8) erhält man als Kriterium für das Pumpen von Flüssigkeiten:

$$\varepsilon_{fl} > \gamma |\Delta p_{krit}| \quad (15)$$

Da die Kompressibilität von Flüssigkeiten sehr klein ist, ist das Kriterium für das Fördern von Flüssigkeiten einfach zu erfüllen. Dies gilt jedoch nur, wenn die Pumpe komplett blasenfrei befüllt wurde. Befinden sich Blasen in der Pumpe, so werden diese bei Druckspitzen komprimiert und verringern den zur Verfügung stehenden Druck. Im schlechtesten Fall ist die Blase so groß, dass das ganze Totvolumen der Pumpe mit Gas gefüllt ist. In diesem Fall muss man Gleichung (12), das Kriterium für das Pumpen von Gasen, als Kriterium für die Blasentoleranz beim Pumpen von Flüssigkeiten anwenden [vgl. RLW98].

Die hier berechneten Kriterien sind vom Ansatz her richtig, denn der erzeugte Druck des Aktors muss so groß sein, dass wenigstens die Ventile geöffnet werden. Es ist jedoch fraglich, ob diese einfache Betrachtung auch im Mikrobereich ihre Gültigkeit behält. Eigene Messungen (siehe 6.1.1.2) und Messungen anderer Forscher [vgl. RLW98] zeigen, dass selbst bei Erfüllen der Kriterien aus den Gleichungen (12) und (15) keine Blasentoleranz erreicht werden kann. Dies muss an Effekten liegen, die im Mikrobereich verstärkt zutage treten. Im Fall der Mikropumpen sind dies Oberflächeneffekte. Die Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und der Gasblase beim Durchgang durch die Pumpe spielt eine entscheidende Rolle. Da das Fluid unterschiedliche Durchmesser beim Durchgang durch die Pumpe passieren muss (dünner Ventilsitz, große Pumpkammer), ändert sich die Gestalt der Grenzfläche. Es ist nicht bekannt, welche Form die Grenzflächen innerhalb der Pumpe annehmen. Somit sind die Kräfte, die der Aktor aufbringen muss, um die Grenzfläche durch die Pumpe zu bewegen, sehr schwer abschätzbar. Da auch die Größenordnung der durch Oberflächeneffekte benötigten Kräfte nicht bekannt ist, kann man nicht angeben, ob die Oberflächeneffekte oder die Kompressibilität des Gases, welche Basis der Gleichung (12) ist, überwiegt. Man kann die oben berechneten Kriterien also nicht als alleinige Basis für die Optimierung der Pumpen verwenden. Man sollte in diesem Fall sowohl die ermittelten Kriterien anwenden als auch solche, die die Oberflächeneffekte mit berücksichtigen. Hier gibt es bislang jedoch keine allgemein gültigen Kriterien, sondern nur empirische Vorgehensweisen.

Aus der Gleichung (12) können ganz allgemein Optimierungskriterien abgeleitet werden, die zu einer Verbesserung der Blasentoleranz führen sollten. Diese sind:

- die Erhöhung des Kompressionsverhältnisses  $\varepsilon$  und
- die Verringerung des Öffnungsdruckes der Ventile  $\Delta p_{krit}$ .

Das Kompressionsverhältnis kann durch eine größere Aktorauslenkung oder durch ein verringertes Totvolumen erhöht werden. Die größere Aktorauslenkung kann durch eine erhöhte Heizleistung oder durch eine weichere Membran erreicht werden. Die umsetzbare Heizleistung lässt sich beim verwendeten Dünnschichtheizer nicht beliebig steigern und das Mem-

branmaterial wird bereits als optimal angesehen. Demzufolge kommt nur die Verringerung des Totvolumens in Frage.

Der Öffnungsdruck der Ventile kann durch eine weichere Membran, durch Vergrößerung der Angriffsfläche für den Druck und durch Verkleinerung des Ventilsitzes verringert werden. Änderungen an der Membran sind nicht erforderlich, da diese bereits als optimal angesehen wird, so dass nur die Änderung der Geometrie des Ventils in Frage kommt.

Zur Verringerung der Oberflächeneffekte sollten zuerst hydrophile Oberflächen im Pumpenraum geschaffen werden, da die benetzten Oberflächen (Kupfer, Epoxyd und Polyimid) hydrophob sind. Dieser Optimierungsschritt sollte in weiterführenden Arbeiten durchgeführt werden.

### **6.1.1.2 Praktische Optimierung der Pumpen**

Im vorherigen Unterkapitel sind die theoretischen Überlegungen zur Optimierung der Pumpen im Hinblick auf die Blasentoleranz dargestellt. Hier sollen nun die praktische Vorgehensweise und die Ergebnisse der durchgeführten Tests und Optimierungen dargestellt werden.

Im ersten Optimierungsschritt wird die Toleranz gegenüber Partikeln verbessert, indem vor den Eingang ein Nylon-Netzfilter mit einer Maschenweite von 10  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 6 mm integriert wird. Dieses Filter führt dazu, dass weniger Verunreinigungen in die Pumpe gelangen. Gleichzeitig wird dadurch jedoch die Blasentoleranz verschlechtert, da angesaugte Blasen aufgrund der hohen Oberflächenenergie das Filter nicht passieren können und es zum Erliegen der Pumpfunktion kommt. Damit schließen sich dieses Optimierungskriterium und die Blasentoleranz aus. Eine Lösung könnte eine Blasenfalle darstellen. Diese steht in der verwendeten Technologie noch nicht zur Verfügung und sollte in weiterführenden Arbeiten entwickelt werden. Für die weiteren Tests müssen die Flüssigkeiten extern gefiltert werden.

Die Optimierungen, die die Blasentoleranz betreffen, sind im Folgenden dargestellt. Für die Abschätzung des Kriteriums zum Pumpen von Luft und Flüssigkeiten ist es notwendig, den Öffnungsdruck der Ventile zu kennen. Dieser ist analytisch schwierig zu bestimmen, weshalb er hier vermessen wird. Dabei ist es wichtig, auch hier den schlechtesten Fall mit zu berücksichtigen. Dieser tritt ein, wenn eine Blase das Ventil passiert. In diesem Fall muss zum Verdrängen der Blase die Oberflächenenergie überwunden werden. Für diese Messung wird ein Manometer über der Pumpe angeschlossen und die Pumpe wird blasenfrei mit Wasser befüllt. In den Zuleitungsschlauch wird eine Blase eingebracht. Mittels einer Spritzenpumpe wird diese Blase mit einer festgelegten Geschwindigkeit durch die Pumpe befördert. Bei der Messung ist eine deutliche Überhöhung des Druckes in dem Moment zu erkennen, in dem die Blase die Pumpe passiert. Das bestätigt die Vermutung, dass das Passieren der Blasen den schlechtesten Fall darstellt. Der Maximalwert des Druckes bei diesem Versuch wird als

Worst-Case-Öffnungsdruck angenommen. Die Messung ist in [Kin07] beschrieben. Für das Ausgangsdesign mit 6 mm Ventildurchmesser und einem Ventilsitzdurchmesser von 3 mm ergibt sich ein Öffnungsdruck von 32 mBar. Eingesetzt in Gleichung (12) ergibt sich für  $\epsilon$  ein Mindestwert von 0,022. Das Verdrängungsverhältnis des Ausgangsdesigns beträgt  $\epsilon = 0,21$ . Es ist also fast um den Faktor 10 größer. Eine Blasentoleranz sollte demzufolge gegeben sein.

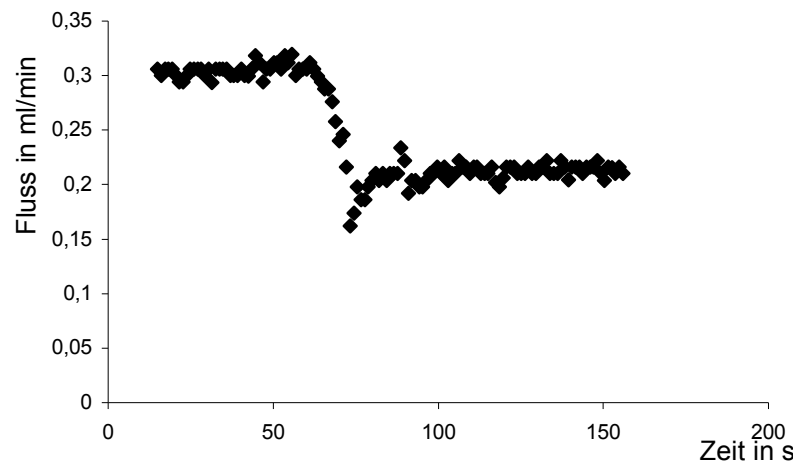


Abbildung 16: Verhalten beim Ansaugen einer Blase im Ausgangsdesign

Abbildung 16 zeigt das Verhalten des Ausgangsdesigns beim Ansaugen einer Blase. Es ist zu erkennen, dass bei Eintritt der Blase in die Pumpe die Flussrate sinkt. Nach Verlassen der Blase wird der vorherige Wert der Flussrate nicht mehr erreicht. Vereinzelt können auch Pumpen mit dem nicht optimierten Design beobachtet werden, bei denen der Fluss ganz zum Erliegen kommt. Das liegt daran, dass Blasen in der Pumpe verbleiben. Ein Grund dafür sind die hydrophoben Oberflächen in der Pumpe. Ein weiterer Grund ist im dynamischen Verhalten der Ventile zu suchen. Die verwendeten Ventile haben eine nicht vorgespannte Membran (siehe Abbildung 15). Die Ventilmembran liegt lose auf dem Ventilsitz auf. Diese Ventile besitzen einen Rückfluss bei geringem Gegendruck und dichten erst bei einem gewissen Gegendruck. Befindet sich Wasser an der Ventilmembran, ist dies nicht kritisch. Es kommt zu einem geringen Rückfluss, bis sich die Ventilmembran angelegt hat und dichtet. Das zurückgeflossene Volumen ist aufgrund der Viskosität des Wassers nicht groß. Befindet sich Luft an der Ventilöffnung, so kann ein größeres Volumen zurückfließen. Der Nettofluss der Pumpe sinkt. Ein schnelles, selbst schließendes Ventil wäre vorteilhaft. Diese Vorgänge innerhalb des Ventils konnten jedoch noch nicht beobachtet werden. Dafür wäre ein transparentes Ventil notwendig. Das dynamische Verhalten der Ventile ist anhand der Aufzeichnung von einzelnen Pumphüben mittels des Laserwegmesssystems aus der Anordnung nach Kapitel 9.3 möglich. In Abbildung 17 sind drei Pumphübe dargestellt.



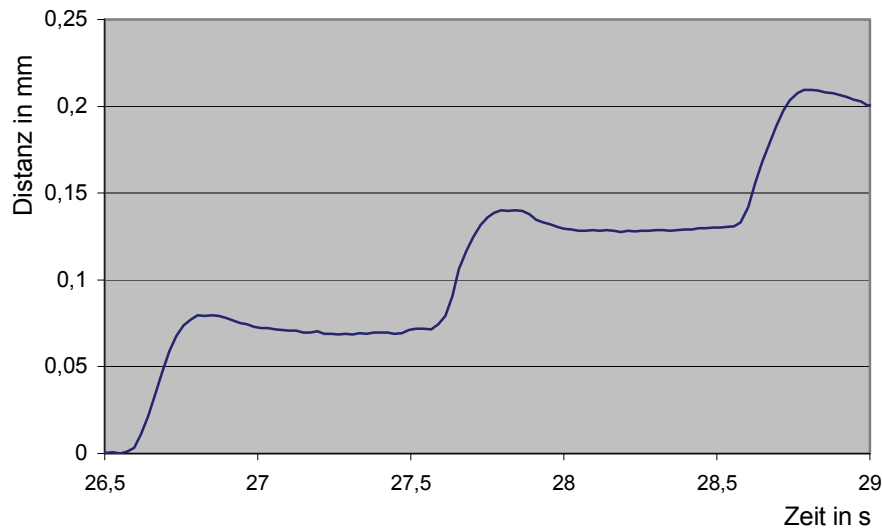


Abbildung 17: Dynamisches Verhalten eines Pumphubes

Man erkennt den schnellen Vorwärtsfluss in der Pumpphase durch den steilen Anstieg. Dann erfolgt ein kurzer Abfall. Dieser Abfall kommt durch das Setzen der Ventilmembran zustande. Die Ventilmembran benötigt eine gewisse Zeit, um dicht auf dem Ventilsitz aufzuliegen. In der Zeit bis zum nächsten Pumphub bewegt sich die Flüssigkeit nicht oder es kommt zu einem langsamen Rückfluss. Aus diesem Verhalten lässt sich schlussfolgern, dass das Rückflussverhalten der Ventile zu optimieren ist.

Aufgrund der vorhergehenden Überlegungen werden folgende Optimierungen vorgenommen: Das Totvolumen wird durch eine niedrigere Höhe der Pumpkammer verringert. Dadurch kann ein Kompressionsverhältnis von 0,3 erreicht werden. Des Weiteren wird der Durchmesser des Ventilsitzes auf 2,1 mm verringert. Somit wird die Länge des Ventilspaltes verringert und gleichzeitig die Angriffsfläche des Druckes an der Ventilmembran erhöht, was zu einer Verringerung des Öffnungsdruckes  $\Delta p_{\text{krit}}$  führt. Zum Verbessern des dynamischen Verhaltens wird die Ventilmembran durch eine Überhöhung des Ventilsitzes um 5  $\mu\text{m}$  vorgespannt.

Die Dynamik des Pumphubes und der Rückfluss können auf diese Weise erheblich verbessert werden. In Abbildung 18 sind drei Pumphübe der optimierten Pumpe abgebildet.



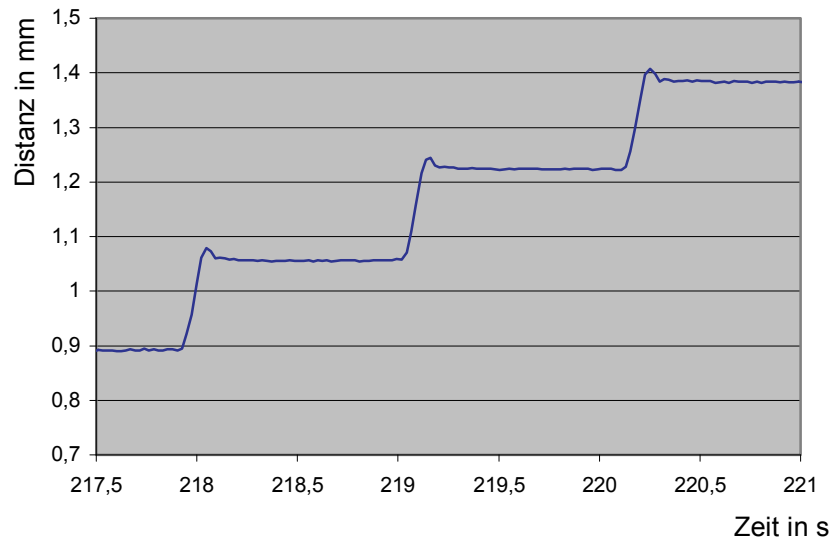


Abbildung 18: Dynamisches Verhalten eines Pumphubes (optimierte Pumpe)

Man erkennt weiterhin den Pumphub am steilen Anstieg des Signals. Danach gibt es nur ein kurzes Überschwingen, welches das dynamische Verhalten des Ventils kennzeichnet. Der Rückfluss, der beim Schließen des Ventils eintritt, ist erheblich verringert worden. Im Vergleich zu Abbildung 17 verläuft dieser Vorgang hier deutlich schneller. Die Membran bewegt sich durch die Vorspannung schneller zurück auf den Ventilsitz und dichtet diesen ab. Die zurückgeflossene Flüssigkeitsmenge ist gering. In der Pause zwischen den Pumphüben ist so gut wie kein Rückfluss erkennbar.

Durch die verbesserte Dynamik des Ventils wird die Blasentoleranz erhöht. Dies kann man beim Durchgang einer Blase durch die optimierte Pumpe erkennen (vgl. Abbildung 19).

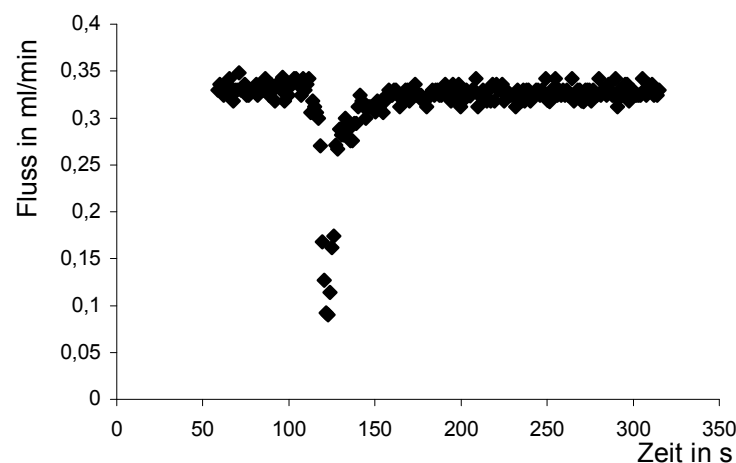


Abbildung 19: Verhalten beim Ansaugen einer Blase (optimierte Pumpe)

Die Blase wird durch die Pumpe befördert und nach Durchgang der Blase stellt sich wieder die ursprüngliche Flussrate ein. Das Verhalten der Pumpe ist wesentlich robuster geworden, obwohl sich der Öffnungsdruck des Ventils durch diese Maßnahmen vergrößert hat. Dieser beträgt nach der Optimierung 40 mBar. Dieser Fakt widerspricht den oben aufgestellten Kri-

terien und deutet darauf hin, dass es auch weitere Faktoren für eine robuste Arbeitsweise von Mikromembranpumpen geben muss. Für den vorliegenden Fall sind diese Faktoren das dynamische Verhalten der Ventile, welches durch die hier erarbeiteten Maßnahmen erheblich verbessert wird. Des Weiteren spielen die Oberflächen in der Pumpe eine entscheidende Rolle. Für die hier verwendete Pumpe sind die mit der Flüssigkeit in Berührung kommenden Materialien Epoxydharz und Polyimid, die beide hydrophob sind. Hier bestehen noch weitere Möglichkeiten der Optimierung.

Durch die in dieser Arbeit entwickelten Optimierungen der Pumpe kann die Robustheit erheblich gesteigert werden. Es gilt nun in Langzeittests zu untersuchen, wie stabil dieses Verhalten ist. Nach Abschluss dieser Tests, die Bestandteil von weiteren Forschungsarbeiten sein sollten, müssten die optimierten Pumpen auch in die Mikro-FIA integriert werden und die Auswirkungen auf die Messgenauigkeit und die Handhabung untersucht werden.

### 6.1.2 Die Injektion

Die Injektion der Probe, die sich an die Pumpen anschließt, stellt sicher, dass ein definiertes Volumen der Probe in den Hauptstrom injiziert wird. Die Anforderungen an die Injektion sind in Kapitel 5.2 definiert. Zuerst soll hier eine Möglichkeit gefunden werden, die in der fluidischen Leiterplattentechnologie realisierbar ist, danach werden die Optimierungen dieser Injektionsart beschrieben.

In konventionellen Anlagen wird die Injektion mit einem Mehrportventil mit mehreren Schaltstellungen realisiert. An zwei Ports dieses Ventils ist ein Schlauch einer festgelegten Länge angeschlossen. In einer Ventilposition wird dieser Schlauch, auch Probenschleife genannt, mit der Probe befüllt. In einer weiteren Position wird der Inhalt dieser Schleife in den Hauptstrom gespült. Das Probenvolumen wird durch die Länge und den Innendurchmesser des Schlauches in der Schleife bestimmt.

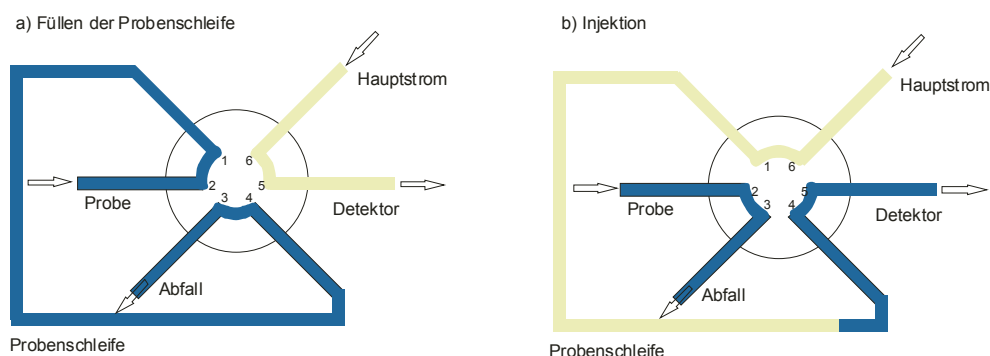


Abbildung 20: Arbeitsweise eines Injektionsventils

- a) Füllen der Probenschleife
- b) Injektion – das Ventil wird eine Position weiter geschaltet, die Probenschleife wird ausgespült

Abbildung 20 zeigt die Arbeitsweise eines einfachen Injektionsventils für eine einströmige FIA. Das Ventil hat sechs Ports und zwei Schaltpositionen. In einer Position wird die Probenschleife befüllt. In der anderen Position wird die in der Probenschleife befindliche Flüssigkeit vom Hauptstrom ausgespült. Eine solche Anordnung ist in der Leiterplattenfluidik noch nicht realisiert und stellt einen erheblichen Aufwand dar. Deshalb muss eine andere Injektionsart gesucht werden. Einfach realisierbar wären die so genannte hydrodynamische Injektion und die Zeit gesteuerte Injektion. Diese werden im Folgenden näher betrachtet.

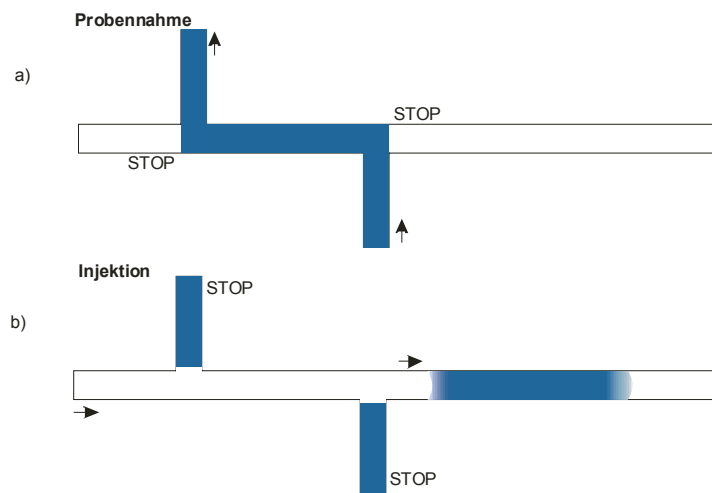


Abbildung 21: Prinzip der hydrodynamischen Injektion

- a) Probennahme – der Hauptstrom wird gestoppt und die Probe wird gepumpt
- b) Injektion – der Hauptstrom wird eingeschaltet und der Probenstrom gestoppt, das Probenvolumen wird mitgerissen

Abbildung 21 zeigt das Prinzip der hydrodynamischen Injektion. Es wird ein Teil des Strömungspfades gemeinsam für den Haupt- und den Probenstrom genutzt. Zur Injektion wird der Hauptstrom gestoppt und der Probenstrom füllt das gemeinsame Stück. Wird der Hauptstrom wieder eingeschaltet, so wird ein durch die Länge und den Durchmesser dieses gemeinsamen Stückes bestimmtes Volumen in den Hauptstrom injiziert. Nachteile dieser Variante sind, dass das injizierte Volumen nicht ohne einen neuen Aufbau des Systems variiert werden kann und es an den Stellen, an denen der Probenstrom den Hauptstrom berührt, zu Verschleppungen durch Diffusion kommt. Demzufolge ist mit einer sauberen Basislinie nicht zu rechnen. Deshalb wird für die Mikro-FIA die Zeit gesteuerte Injektion verwendet. Hierbei wird die Probenpumpe für eine definierte Zeit eingeschaltet. Die Förderrate der Pumpe und die Zeit bestimmen das Volumen. Da in diesem System zwei getrennt ansteuerbare Pumpen realisiert werden können, ist dieses Verfahren praktikabel. Diese Variante hat den Vorteil, dass das Probenvolumen auch nach dem Aufbau einfach variiert werden kann, stellt aber gleichzeitig hohe Anforderungen an die Dosiergenauigkeit der Pumpen.

Der erste Prototyp der FIA erhält zwei separat ansteuerbare Pumpen: eine für die Probe und die andere für das Reagenz. Als Injektionsstelle wird ca. 6 mm hinter dem Pumpenausgang eine Y-Injektionsstelle eingefügt.



Abbildung 22: Erster Prototyp mit Y-Injektionsstelle

Abbildung 22 zeigt diese Y-Injektionsstelle bei einem Mischversuch. Dabei wird blau und gelb gefärbtes Wasser durch die Anlage gepumpt. Man erkennt hier ganz deutlich ein Problem bei dieser Anordnung: Die Flüssigkeit, die gestoppt ist (im Bild die gelbe Flüssigkeit), wird von der anderen ausgewaschen. Dies erfolgt durch Diffusions- und Strömungsvorgänge. Der Vorgang wäre erst abgeschlossen, wenn die gesamte Flüssigkeit, die sich in der Strecke zwischen Pumpenausgang und Injektionsstelle befindet, ausgewaschen ist. Die Basislinie würde während dieser Zeit stark driften. Dadurch wird deutlich, dass die Strecke zwischen Pumpenausgang und Injektion so kurz wie möglich zu gestalten ist und ein Rückfluss verhindert werden muss. Der Ausgang der Probenpumpe muss also so nah wie möglich am Reaktionskanal sein. Als Optimierung wird eine solche Anordnung gewählt, bei der sich der Ausgang der Probenpumpe direkt unter dem Reaktionskanal befindet. Der Weg vom Ausgang der Pumpe zum Kanal ist somit minimal. Das Ausgangsventil der Probenpumpe stellt eine Barriere gegen eine weitere Diffusion in Richtung Probenstrom dar.

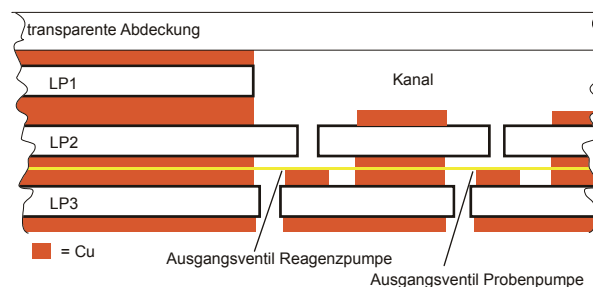


Abbildung 23: Optimierte Injektionsstelle (Schnitt)

Abbildung 23 ist eine Schnittdarstellung der optimierten Injektionsstelle. Die Strecke zwischen dem Ausgangsventil der Probenpumpe und dem Mischkanal beträgt nur noch die Dicke der Leiterplatte 2 (0,46 mm). Eine wesentliche Verbesserung der Konstanz der Messsignale und der Basislinie kann damit erreicht werden, wie in Abbildung 24 zu sehen ist.

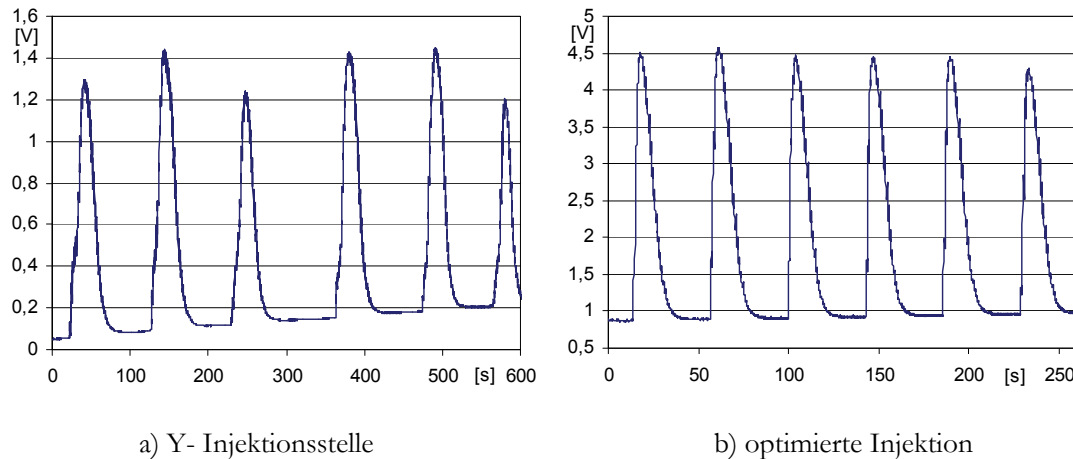


Abbildung 24: Messsignale mit Y- und optimierter Injektionsstelle

Abbildung 24 zeigt die Messsignale mit Y- und optimierter Injektionsstelle. Die Höhe der Messsignale ist trotz der gleichen Konzentration von Probe und Reagenz unterschiedlich, da im gleichen Optimierungsschritt eine veränderte Messzelle verwendet wird. Die Messsignale sind deutlich gleichmäßiger und die Basislinie hat nur einen geringen Anstieg. Die Optimierung der Injektionsstelle ist demnach erfolgreich.

### 6.1.3 Die Reaktionsstrecke

In der Reaktionsstrecke müssen Probe und Reagenz vermischt werden und es kommt zu einer chemischen Reaktion, die ein für den Detektor messbares Reaktionsprodukt ergibt. Die Reaktionsstrecke einer konventionellen FIA besteht meistens aus Schläuchen mit dem Innendurchmesser von 0,5 – 1 mm und mit einer Länge von 30 cm bis 2 m. Als Material wird wegen seiner guten Chemikalienbeständigkeit meistens Teflon verwendet. Der Schlauch wird dabei aufgerollt oder sogar geknotet. Durch die Richtungswechsel wird eine bessere Dispersion erreicht [RH88]. Die Länge einer normalen Reaktionsstrecke ist in einem mikrofluidischen System nicht zu realisieren. Für den ersten Prototyp wird die gesamte zur Verfügung stehende Fläche des Standardnutzens (50 mm · 50 mm) für die Reaktionsstrecke verwendet. Der Reaktionskanal weist eine Schlangenform mit 54 180°-Richtungswechseln und einer mittleren Länge von 21,5 cm auf. Der Querschnitt des Kanals beträgt 1,2 mm · 0,67 mm. In Abbildung 25 ist der Mischkanal des ersten Prototyps dargestellt.

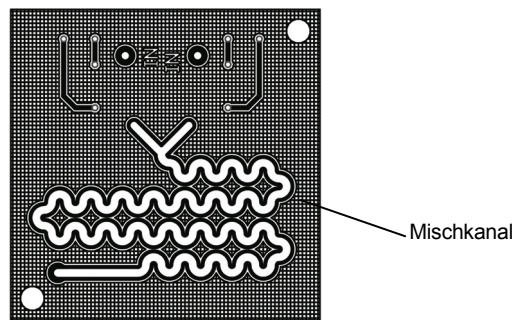


Abbildung 25: Mischkanal erster Prototyp (21,5 cm lang, 54 Richtungswechsel, 1,2 mm · 0,67 mm Querschnitt)

Die Untersuchungen dieses Kanals zeigen, dass bei Betrieb mit gleichmäßigem Fluss die notwendige Durchmischung nicht zustande kommt. Aufgrund der streng laminaren Strömung kann die Mischung nur durch Diffusion erfolgen. Der Diffusionsweg ist dafür zu lang. Nur durch eine längere Verweildauer, d.h. langsamere Fließgeschwindigkeit, könnte eine Durchmischung erreicht werden. Bei Betrieb mit den Mikropumpen, die einen stark pulsierenden Fluss aufweisen, ist die Mischung sehr effektiv und bereits nach dem 10. Richtungswechsel abgeschlossen. Die Mischung verläuft am schnellsten, wenn die Pumpen mit einer Phasenverschiebung von  $\frac{1}{4}$  Periode angesteuert werden. Diese äußerst effektive Durchmischung ist ein nicht erwartetes und hochinteressantes Phänomen. Die Ursachen dafür werden in Kapitel 8 ausführlich untersucht. Es werden dort zuerst Betrachtungen zur Strömung in Krümmungen angestellt und dann die Ursachen für die effektive Mischung beim Betrieb mit pulsierendem Fluss durch eine Simulation der dynamischen Strömungsvorgänge und der Diffusion untersucht.

Der Reaktionskanal wird durch Fräsen durch die oberste Leiterplatte hergestellt. Durch das Fräsen des Kanals in das Basismaterial FR4 entstehen Rauigkeiten an den Kanalwänden. Die Auswirkungen der Rauigkeiten auf die Messsignale sind in Abbildung 26 dargestellt.

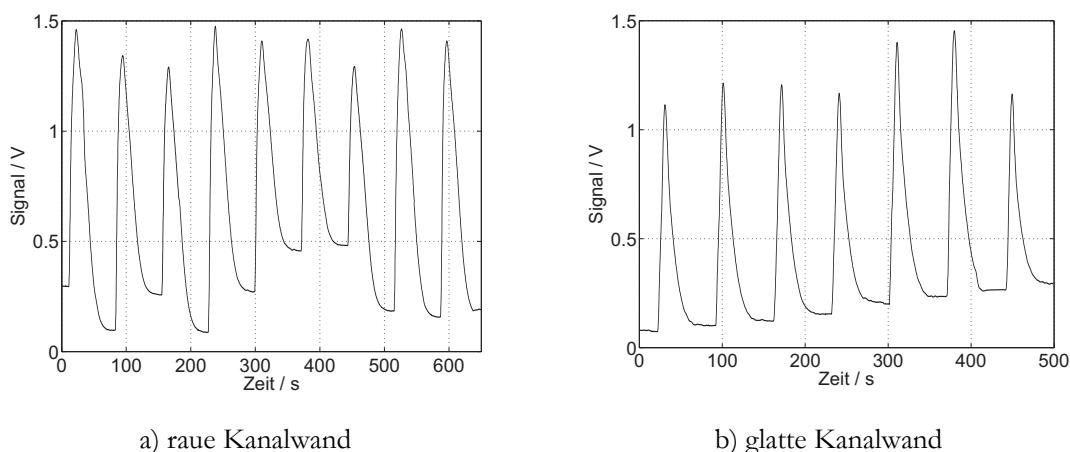


Abbildung 26: Untersuchungen des Messsignals bei rauem und geglättetem Kanal

Abbildung 26 a) zeigt die Messsignale bei rauher Kanalwand. Der Ausgangswert (die Basislinie) wird nicht wieder erreicht. Die Höhe der Peaks ist unterschiedlich. Zur Verbesserung der





### 6.1.4 Der Detektor

Der Detektor hat zur Aufgabe, ein elektrisches Signal bereitzustellen, welches von der Konzentration des zu detektierenden Stoffes abhängig ist. Da es sich bei der Detektionsreaktion um eine Farbreaktion handelt, kann dies durch eine Absorptionsmessung erfolgen. Es wird also gemessen, wie viel Licht einer bestimmten Wellenlänge durch die Probe hindurchgelassen wird. Der Absorptionsspektrofotometrie, wie dieses Verfahren genannt wird, liegt das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz zugrunde. Dieses besagt, dass die Schwächung des Lichtes in einer Probe proportional zur Konzentration des Stoffes und der Schichtdicke ist [vgl. Schm00].

$$E(\lambda) = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot x \quad (16)$$

Gleichung (16) stellt diesen Zusammenhang dar. Dabei wird  $E(\lambda)$  als Extinktion (auch Absorbanz) bezeichnet.  $I_0$  ist die Strahlungsintensität bei Eintritt in die Probe,  $I$  ist die durchgelassene Strahlungsintensität, die Proportionalitätskonstante  $\varepsilon$  hängt vom Stoff und der Wellenlänge ab und wird als molarer Extinktionskoeffizient bezeichnet,  $c$  ist die Konzentration des Stoffes und  $x$  die Länge des Lichtpfades durch den Stoff.

Das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz gilt nur unter bestimmten Voraussetzungen, die nicht immer erfüllt sein müssen:

- Das eingestrahlte Licht muss monochromatisch und parallel sein.
- Die absorbierenden Moleküle müssen molekulardispers gelöst sein, dürfen nicht streuen und auch keine Wechselwirkungen untereinander zeigen.
- Streuung und Reflexion auch an der Probenoberfläche sind auszuschließen, da auch sie zur Lichtschwächung führen.

Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, kommt es zu so genannten scheinbaren Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz ein Grenzesetz für verdünnte Lösungen ist und auch unter idealen Bedingungen einen eingeschränkten Geltungsbereich aufweist. Die so genannten wahren Abweichungen von der Linearität treten ab einer Konzentration von ca. 10 mM auf, da dann der durchschnittliche Abstand zwischen den Teilchen so gering ist, dass sie die Ladungsverteilung der Nachbarpartikel beeinflussen. Dadurch wird die Fähigkeit beeinträchtigt, die Strahlung einer bestimmten Wellenlänge zu absorbieren [SL96]. Für die Detektion bedeutet dies, dass Messungen unter Zugrundelegung einer linearen Kalibrierkurve nur bis maximal 10 mM möglich sind. Aus Gleichung (16) ist ersichtlich, dass auch die abgestrahlte Lichtintensität gemessen werden muss. Dies wird in der hier verwendeten Messzelle jedoch nicht getan, vielmehr wird die abgestrahlte Lichtintensität so hoch gewählt, dass sie möglichst nahe an der oberen Grenze des Messbereichs des Lichtempfängers ist. Diese obere Grenze wird dann als abgestrahlte Lichtintensität für die Berech-



nung genutzt. Das bedeutet für den Detektor, dass die Lichtintensität einstellbar sein muss und während der Messungen möglichst konstant zu halten ist.

Besonders wichtig für die Messung ist die homogene Verteilung der Probe im Detektor, da durch den so genannten Siebeffekt Verfälschungen des Messwertes zustande kommen. Durch inhomogene Verteilung der zu messenden Teilchen bekommt die Probe gewissermaßen „Löcher“, durch die das Licht ohne Wechselwirkung hindurchtreten kann. Dies ist jedoch eher eine Anforderung an die vorgeschaltete Reaktions- und Mischstrecke, die in Kapitel 6.1.3 genauer betrachtet und in Kapitel 8 durch numerische Simulation untersucht wird.

Eine Voraussetzung für das Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz ist die Verwendung von monochromatischem und parallelem Licht. In konventionellen Anlagen werden häufig weiße Lichtquellen genutzt, durch Gitter wird monochromatisches Licht erzeugt. Die Messung erfolgt mit geeigneten Fotoempfängern. Diese Art der Lichterzeugung und Detektion ist für die Mikro-FIA nicht geeignet. Deswegen wird hier das monochromatische Licht der gewünschten Wellenlänge mit Hilfe einer Leuchtdiode erzeugt. Die Detektion erfolgt mit einer Fotodiode, die im entsprechenden Wellenlängenbereich empfindlich ist. Die LED und die Fotodiode lassen sich einfach in eine Leiterplattenfluidik integrieren.

Da der Extinktionskoeffizient wellenlängenabhängig ist, erscheint es sinnvoll, das Absorptionsspektrum des Reaktionsproduktes  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  mit Hilfe eines Spektrofotometers zu ermitteln.

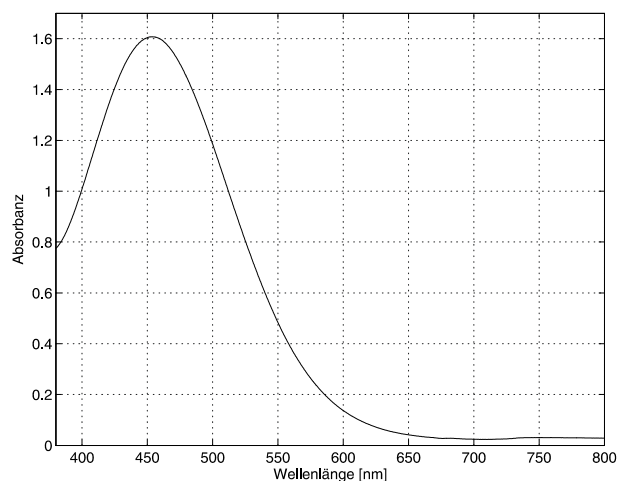


Abbildung 28: Absorptionsspektrum von  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

In Abbildung 28 wird der Verlauf des Absorptionsspektrums eines Ansatzes aus 10 mM  $\text{Fe}^{3+}$ - und 50 mM  $\text{SCN}^-$ -Ionen dargestellt. Die maximale Absorbanz ergibt sich bei einer Wellenlänge von 452,33 nm. In einem Bereich von  $452,33^{+41}_{-35}$  nm fällt die Absorbanz um 20 % ab. Auf der Basis dieser Informationen kann eine Auswahl der Bauelemente stattfinden. Als Lichtquelle eignet sich die LED E1S03-ABA1A7 von Toyoda-Gosei. Es handelt sich bei dieser Leuchtdiode um eine SMD-Chip-LED in der Bauform 0603. Diese ist mit den Abmessungen 0,8 mm · 1,6 mm · 0,8 mm so klein, dass sie vollständig in eine Leiterplatte eingelassen wer-

den kann und planar mit der Kanalwand abschließt. Die LED strahlt Licht mit einer Spitzenwellenlänge von 470 nm ab. In Abbildung 29 a) ist das Abstrahlspektrum der gewählten LED dargestellt. Die Abstrahlung erfolgt jedoch nicht parallel, wie in Abbildung 30 durch die Abstrahlcharakteristik zu erkennen ist. Es ist also mit nicht optimalem Verhalten zu rechnen.

Als Fotoempfänger wird die Fotodiode BPW34-B von Siemens verwendet. Diese weist eine erhöhte Empfindlichkeit im blauen Bereich des Spektrums (400 nm bis 480 nm) auf. Die Größe der fotoempfindlichen Fläche ist dabei größer als die Kanalgeometrie. Dies erleichtert die Ausrichtung der Fotodiode zum Kanal. Abbildung 29 zeigt die relative Empfindlichkeit der Fotodiode und das Abstrahlspektrum der LED. Man erkennt, dass die Bauelemente nicht im Maximum der Empfindlichkeit betrieben werden bzw. die Wellenlänge nicht optimal genutzt wird. Bessere Bauelemente, die in den Stapel der Leiterplatten integriert werden können, sind derzeit nicht verfügbar. Die Empfindlichkeit gegenüber dem Reaktionsprodukt ist für Messungen geeignet. Bei der Fotodiode ist darauf zu achten, dass diese gegen Fremdlicht mit höherer Wellenlänge gut abgeschirmt ist, da in diesem Bereich die Empfindlichkeit größer ist.

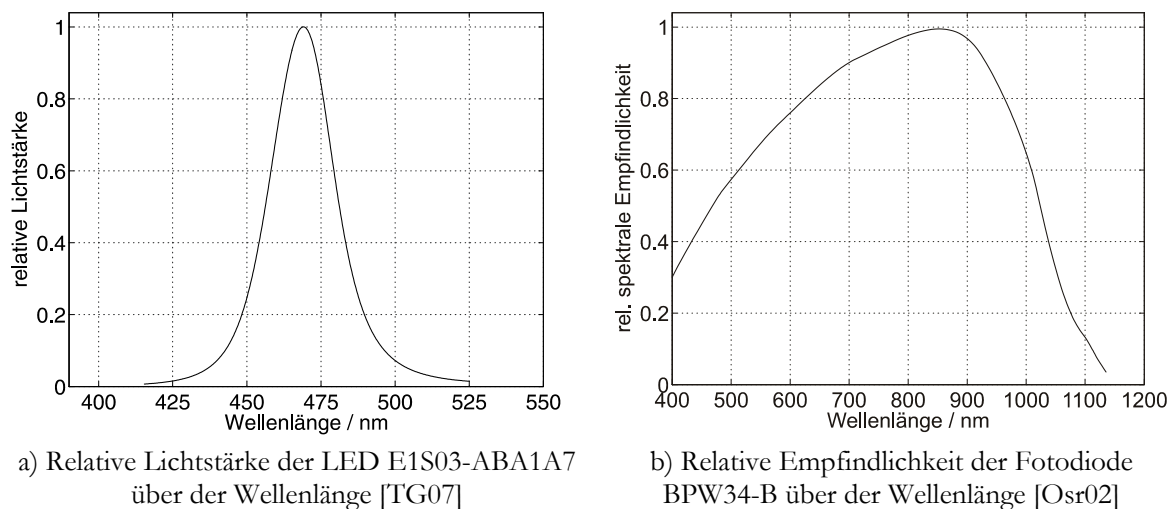


Abbildung 29: Lichtstärke der LED und Empfindlichkeit der Fotodiode

Zur Absorptionsmessung muss der Lichtstrahl durch das Medium treten, d.h. Leuchtdiode und Fotodiode sind so anzuordnen, dass der Lichtweg das Medium passiert. Dabei sind beide Bauelemente gegenüber der Flüssigkeit zu versiegeln. Der Kanal sollte im Bereich der Detektorzelle keine Veränderungen aufweisen, damit die Strömung nicht beeinflusst wird. Ein langer Lichtweg bedeutet hohe Empfindlichkeit. In konventionellen Anlagen hat sich ein Lichtweg von 10 mm durchgesetzt. Dies ist in einem Mikrosystem schwierig zu realisieren. Vielmehr wird bei der Realisierung in dieser Arbeit darauf gesetzt, die Parameter wie Lichtstärke der Leuchtdiode und Verstärkung der Fotodiode entsprechend anzupassen.

Im ersten Prototyp ist die Detektorzelle so angeordnet, dass sie vertikal zum Kanal angeordnet ist und diesen durchstrahlt.



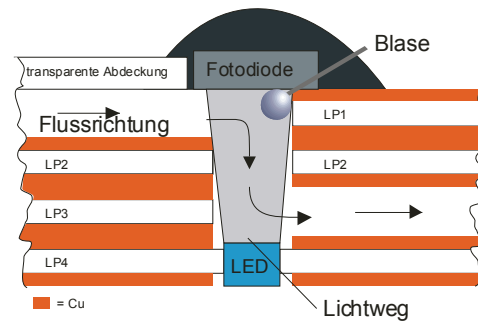


Abbildung 32: Möglicher Ort für die Anlagerung einer Blase

In Abbildung 32 ist schematisch dargestellt, wo sich eine Blase bevorzugt festsetzen würde. Die Fließgeschwindigkeit direkt in der Ecke ist sehr gering. Durch die resultierenden Kräfte aufgrund der Strömung und durch den Auftrieb wird die Blase nach oben und in die Ecke gedrückt. Sie kann sich dort festsetzen. Da sich die Blase direkt im Lichtweg des Detektors befindet (siehe Abbildung 32), würde das Messsignal verfälscht. Ein Durchgang einer einzelnen Blase durch den Detektor ist gut zu erkennen. Das Messsignal könnte verworfen werden. Verbleibt die Blase im Detektor, ist das Signal dauerhaft verfälscht.

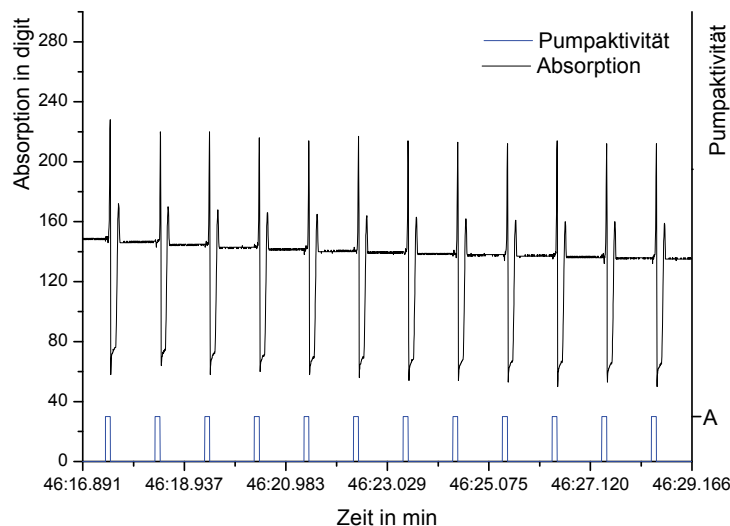


Abbildung 33: Verfälschtes Messsignal durch eine im Detektor befindliche Blase

Abbildung 33 zeigt ein Beispiel für ein verfälschtes Messsignal durch eine Blase im Detektor. Immer wenn eine Pumpe aktiviert wird, kommt es kurze Zeit später zu einem Schwingen des Signals, obwohl eine durchsichtige Flüssigkeit gepumpt wird, die normalerweise kein veränderliches Signal am Detektor erzeugt. Dies kommt durch die Bewegung der Blase zustande. Im Diagramm ist auch ein fallender Mittelwert zu erkennen. Dies kann auf eine Vergrößerung der Blase im Detektor zurückgeführt werden. Ein solches Messsignal kann nicht ausgewertet werden. Die im System befindlichen Pumpen können die Blase nicht entfernen. Eine Spülung von Hand ist erforderlich. Dies ist für den Messbetrieb nicht akzeptabel. Es muss also eine blasenunempfindliche Detektorzelle gefunden werden. Dafür ist eine genaue Kenntnis der Strömung in der Detektorzelle notwendig. In Kapitel 7 werden mit Hilfe einer Strömungssimulation die aktuelle Detektorzelle untersucht und eine Reihe von Optimierungsmöglichkei-

ten erarbeitet und ebenfalls simuliert. Auf diese Weise kann ohne eine aufwendige Fertigung und Vermessung von Prototypen ein optimiertes Design der Detektorzelle vorgeschlagen werden. Die Evaluierung dieser optimierten Detektorzelle wird in dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt und sollte Bestandteil von weiterführenden Untersuchungen sein.

### **6.1.5 Das Reagenzreservoir**

In der Konzeption in Kapitel 5.2 wird festgestellt, dass in einem portablen Messsystem alle benötigten Komponenten vorhanden sein sollten. Das trifft nicht nur für die fixen Komponenten der Anlage und für die Energieversorgung zu, sondern auch für die Verbrauchsmaterialien: in diesem Fall das Reagenz NaSCN. Optimal wäre es, wenn eine drucklose Versorgung mit genügend Reagenz für eine Anzahl von mindestens 50 Messungen zur Verfügung stehen würde. Die optimierte Reaktionsstrecke hat eine mittlere Länge von 8,74 cm und einen Querschnitt von  $1,0 \text{ mm} \cdot 0,21 \text{ mm}$ . Das Volumen beträgt somit ca. 18  $\mu\text{l}$ . Um den Kanal 50-mal füllen zu können, würden 0,9 ml Reagenz benötigt. Zwischen den Messungen sind Spülungen durchzuführen, so dass man den Bedarf an Reagenz für 50 Messungen auf ca. 2 ml abschätzen kann.

Möglichkeiten zur Bereitstellung des Reagenzes sind:

1. Ansaugen aus einem Becherglas
2. Aufstecken eines Behälters (Spritze, Vial) auf die Mikro-FIA
3. Integration des Reagenzreservoirs in den Leiterplattenverbund

Die erste Variante stellt die einfachste dar. Während der Messungen an den Prototypen wird diese Methode bevorzugt. Nachteilig ist hierbei das Totvolumen, welches sich im Schlauch zwischen Becherglas und System befindet, da eine gewisse Zeit vergeht, bis die Pumpen die Probe durch den Schlauch zur Mikro-FIA transportiert haben.

Das Aufstecken eines Behälters mit dem Reagenz (Variante 2) stellt einen gangbaren Weg für ein portables System dar. Man sollte hierbei jedoch darauf achten, dass die Zufuhr des Reagenzes drucklos erfolgt.

Die Integration des Reagenzreservoirs in den Leiterplattenverbund (Variante 3) stellt die eleganteste Lösung dar. Dieses Reservoir sollte eine drucklose und blasenfreie Zufuhr des Reagenzes ermöglichen. Das bedeutet, dass eine Röhre in dem Leiterplattenverbund realisiert werden müsste. Große zylinderförmige oder quaderförmige Hohlräume bergen die Gefahr, dass sich eine Luftblase am Ausgang bildet, die in die FIA gepumpt wird. Auch wenn während des Betriebes der Ausgang des Reservoirs immer tiefer liegt, können sich Blasen am Ausgang bilden, da die Oberflächenspannung gegenüber der Schwerkraft im Mikrobereich dominiert.

Bartling untersuchte in seiner Diplomarbeit, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit betreut wurde, mehrere Formen des Reservoirs im Leiterplattenstapel [Bar05]. Dabei nutzte er drei Leiterplatten mit 2 mm dickem Basismaterial und doppelseitiger 50 µm dicker Kupferbeschichtung. Die obere und untere Leiterplatte wird dabei 1,5 mm tief angefräst, die mittlere jeweils durchgefräst.

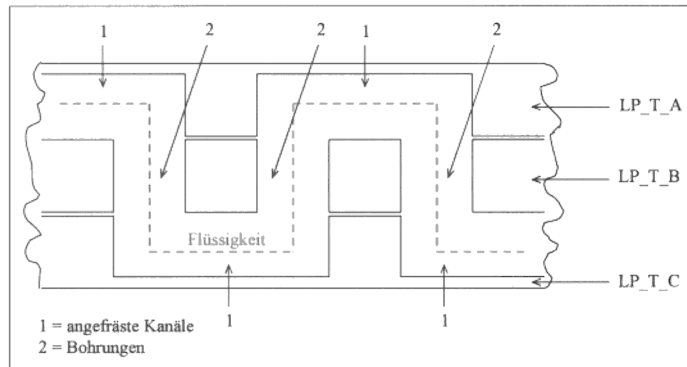


Abbildung 34: Prinzip des Reagenzreservoirs [Bar05]

Aufgrund von Schwierigkeiten in der Fertigung, die in [Bar05] beschrieben sind, kann nur ein Entwurf realisiert werden, der die mittlere Platine nicht mäanderförmig ausfräst, sondern nur durchbohrt. In Abbildung 34 wird das Prinzip des realisierten Reagenzreservoirs dargestellt. Das aufgebaute Reservoir fasst ein Volumen von 2,3 ml und besitzt einen Detektor, um festzustellen, ob das Reservoir leer ist.

Prinzipiell eignet sich das in Abbildung 34 dargestellte Reservoir, wenngleich es aufwendig in der Herstellung ist und einen großen Platzbedarf hat, für die Integration in den Leiterplattenstapel. Für den Aufbau eines portablen Systems sind noch weitere Möglichkeiten, wie das Anstecken eines Behälters, zu untersuchen. Für die Untersuchungen an den aufgebauten Prototypen wird das Ansaugen aus dem Becherglas genutzt, da es den geringsten Aufwand bedeutet.

### 6.1.6 Die Probennahme

Vor einer analytischen Untersuchung werden die Proben meist auf unterschiedliche Art und Weise vorbehandelt. Zu den möglichen Verfahren zählen die Reinigung, die Anreicherung oder die Verdünnung. In [SW94, Mit03 und Mar94] sind einige Verfahren und ihre Anwendung beschrieben. Die [DIN 38402] „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung“ beschreibt unter anderem auch die Probennahme.

Für den vorliegenden Fall der Mikro-FIA zur Detektion von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ist eine Filterung ausreichend. Als Maschenweite wird für Wasserproben eine Größe von 0,4 µm angegeben [Mar94]. Ein solches Filter in das System zu integrieren, ergibt mehrere Schwierigkeiten: Das Filter sollte austauschbar sein, damit es bei Verstopfung ersetzt werden kann, zudem ist der Druckverlust über dem Filter so groß, dass die Mikropumpen nicht in der Lage sind, den



Fluss hindurchzutreiben. Deshalb sollte die Filterung extern durchgeführt werden, z.B. mit einer Spritze und einem Vorsatzfilter. Die gefilterte Probe kann dann von der Mikro-FIA über einen kurzen Schlauch angesaugt werden oder sie wird in ein kleines Reservoir pipettiert.

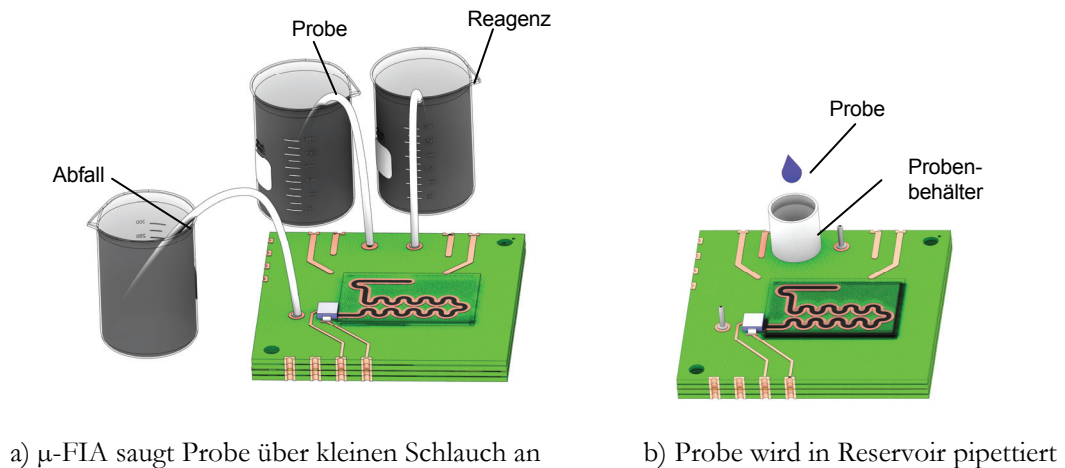


Abbildung 35: Möglichkeiten der Probennahme

In Abbildung 35 sind die Möglichkeiten der Probennahme zu sehen. Dabei ist die Variante des Pipettierens mit dem größeren manuellen Aufwand verbunden, allerdings ist das Totvolumen geringer. In den bisher aufgebauten Prototypen wird die Variante des Selbstansaugens durch den kurzen Schlauch realisiert.

Bartling [Bar05] realisierte in seiner Diplomarbeit einen Filterhalter für einen Nylon-Netzfilter der Firma Millipore mit der Maschenweite  $11\ \mu\text{m}$  und einem Durchmesser von  $25\ \text{mm}$  in der fluidischen Leiterplattentechnologie.

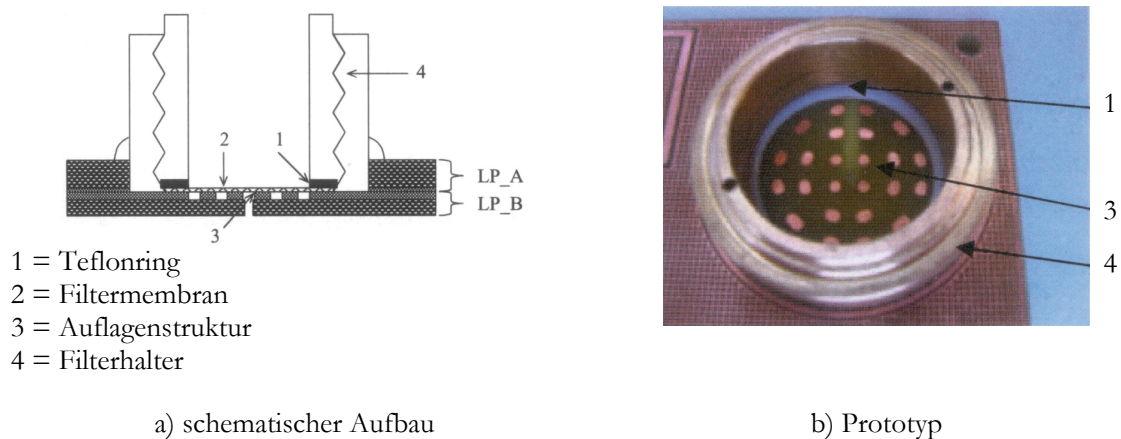


Abbildung 36: Realisiertes Filtersystem [Bar05]

Abbildung 36 zeigt dieses realisierte Filtersystem. Im Teilbild a) ist der schematische Aufbau im Querschnitt dargestellt. Das Teilbild b) zeigt einen realisierten Prototyp. Es wird ein Messingring in die Leiterplatte eingeklebt. Dieser ist mit einem Innengewinde versehen und nimmt einen weiteren Messingring auf, der das Filter einklemmt. Auf der unteren Platine ist

eine Struktur realisiert, die ein Anliegen der Filtermembran verhindert. Das Filter ist austauschbar. Dieses System stellt eine Möglichkeit dar, das Filter in den Leiterplattenstapel zu integrieren, ist jedoch mit 30 mm Durchmesser und 10 mm Höhe recht groß.

## 6.2 Realisierung der Steuerung der Mikro-FIA

In Kapitel 5.2 wurde das Konzept der Mikro-FIA beschrieben und die Einteilung in die Bestandteile Fluidik, Steuerung und Nutzerschnittstelle eingeführt. Die Realisierung der Fluidik ist im vorhergehenden Unterkapitel näher erläutert. Probleme, die durch nichtoptimales Verhalten der fluidischen Bauteile auftreten, sind bekannt und können in der Steuerung berücksichtigt werden. Hier soll auf die Realisierung der Steuerung und der Nutzerschnittstelle eingegangen werden. Dazu werden zunächst Realisierungen für die einzelnen Funktionalitäten erarbeitet.

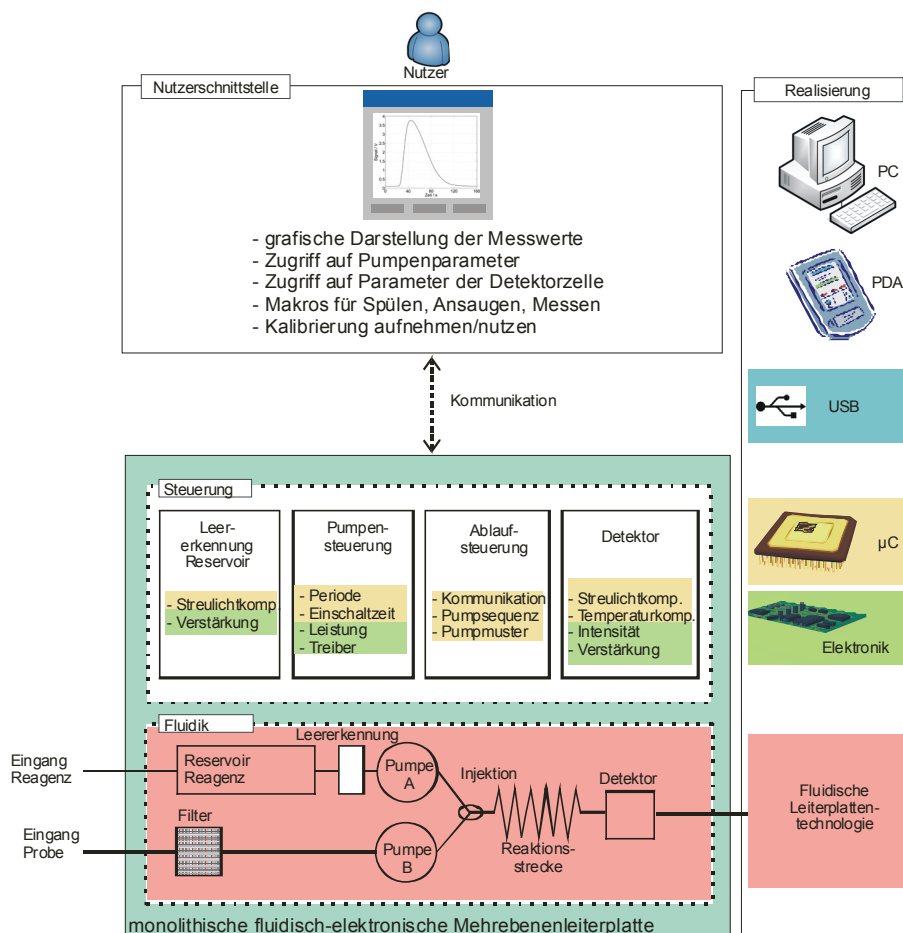


Abbildung 37: Realisierung der Steuerung

In Abbildung 37 wird die Realisierung der Mikro-FIA grafisch dargestellt. Dabei wird die Abbildung des Konzeptes (vgl. Abbildung 12) um die Realisierungsmöglichkeiten ergänzt. Diese sind im rechten Teil der Abbildung dargestellt. Die Funktionalitäten, die in der entspre-



chenden Hardwareplattform realisiert werden, sind mit der gleichen Farbe hinterlegt. Auf der Basis der Geschwindigkeitsanforderungen wird hiermit gleichzeitig die Hardware/Software-Partitionierung vorgenommen. Da die zeitlichen Anforderungen an die einzelnen Funktionen nicht groß sind (im Millisekunden-Bereich), können die meisten Funktionen in Software realisiert werden. Das betrifft sowohl den Teil der Nutzerschnittstelle als auch die Steuerung.

Auf die Realisierungsmöglichkeiten der einzelnen Funktionen soll im Folgenden kurz eingegangen werden. Die einzelnen Bestandteile werden in den weiteren Unterkapiteln detailliert vorgestellt.

### *Nutzerschnittstelle*

Die Nutzerschnittstelle hat die Aufgabe, Steuerbefehle vom Benutzer entgegenzunehmen und die Messwerte der Mikro-FIA zu präsentieren. Die aufgenommenen Signalverläufe sind teilweise visuell zu interpretieren. Dies kann über eine ergonomische grafische Oberfläche erfolgen. Die Hardware-Plattform dafür kann ein Computer mit grafischer Anzeige sein. Die Nutzerschnittstelle kann durch ein entsprechendes Programm realisiert werden. Die Anforderungen an ein solches Programm sind detailliert in Kapitel 6.2.2.3 beschrieben. Für Vor-Ort-Messungen muss das System handlich sein, sollte aber den gleichen Komfort aufweisen. Dafür eignen sich z.B. Handheld-Computer (auch PDA genannt), die ebenfalls über eine grafische Oberfläche verfügen. Innerhalb dieser Arbeit ist die Nutzerschnittstelle sowohl für Windows PC als auch für PDA (Windows Mobile) entstanden. Das Programm für Windows PC ist in Kapitel 6.2.2.4, das Programm für PDA ist in Kapitel 6.2.2.5 beschrieben.

### *Kommunikation*

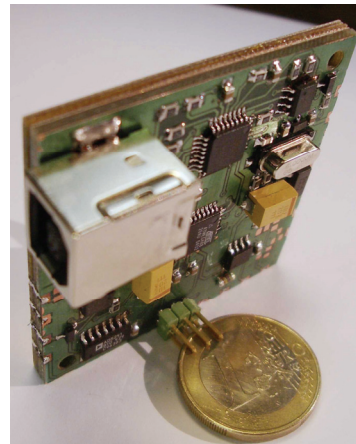
Die Kommunikation mit dem System sollte über den weit verbreiteten Universal Serial Bus (USB) erfolgen. Dieser ist sowohl in den Windows-PC als auch in den PDAs vorhanden und wird softwareseitig unterstützt.

### *Monolithisches Konzept*

Die Fluidik und die Steuerung sollen auf einer fluidisch-elektronischen Mehrebenenleiterplatte untergebracht werden. Die Fluidik wird unter Zuhilfenahme der fluidischen Leiterplattentechnologie, die in Kapitel 3.2 beschrieben ist, hergestellt. Dabei befinden sich Teile der Fluidik im Inneren des Stapels, die Ein- und Ausgänge sowie Teile des Mischkanals sind auf einer äußeren Seite des Stapels angebracht. Die gegenüberliegende Seite des Stapels kann für die Bestückung mit elektronischen oberflächenmontierten Bauelementen für die Steuerung genutzt werden. Einzelne elektronische Bauteile, z.B. für die Detektorzelle, werden auch im Inneren des Stapels oder auf der fluidischen Seite angebracht, wie es in der folgenden Abbildung zu sehen ist.



a) fluidische Komponenten



b) elektronische Komponenten

Abbildung 38: Fotos des Prototypen

Abbildung 38 zeigt Fotos eines Prototyps und verdeutlicht dieses Prinzip. Es ist links die fluidische Seite und rechts die Seite mit den elektronischen Komponenten zu sehen. Man erkennt die Bauelemente für die Auswerteelektronik sowie den Steckverbinder für den USB.

### *Steuerungselektronik*

Auf der Außenseite der Mehrebenenleiterplatte befindet sich die Steuerungselektronik, die direkt zur Ansteuerung der einzelnen Komponenten der Mikro-FIA notwendig ist. Diese enthält einen Mikrokontroller und diverse Schaltungsteile, die zur Ansteuerung der Pumpen und Detektoren benötigt werden. Diese Schaltungsteile werden in Kapitel 6.2.1 ausführlich beschrieben. Der Mikrokontroller übernimmt die Ablaufsteuerung, die Kommunikation, die Einstellung der Leistung und Sequenz der Pumpen sowie die Temperatur- und Streulichtkompensation. Das Kontrollerprogramm wird detailliert in Kapitel 6.2.2.2 beschrieben.

Nachdem hier eine grundlegende Übersicht über die Realisierung der Steuerung und der Nutzerschnittstelle gegeben wird, sollen im Folgenden die einzelnen Teile detailliert vorgestellt werden. Begonnen wird mit der Steuerungselektronik.

## **6.2.1 Die Steuerungselektronik**

In diesem Unterkapitel soll die Steuerungselektronik, die sich direkt auf der fluidisch-elektronischen Mehrebenenleiterplatte befindet, detailliert beschrieben werden. Dabei wird auf spezielle Probleme bei der Schaltung sowie auf die Auswahl der einzelnen Bauelemente eingegangen.

Die Elektronik für die Mikro-FIA soll folgende Funktionen realisieren:

- Ansteuerung der fotometrischen Detektorzelle,
- Ansteuerung der thermopneumatischen Mikropumpen,

- Ablaufsteuerung durch einen Mikrokontroller und
- USB-Schnittstelle für Kommunikation mit der Nutzerschnittstelle.

Diese einzelnen Funktionen und die Effekte, wie die Temperaturabhängigkeit der Schaltung, die Streulichtempfindlichkeit und der Einfluss der Pumpen auf den Detektor, sollen im Folgenden näher erläutert werden.

### 6.2.1.1 Ansteuerung der Detektorzelle

Die Detektorzelle misst die Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge. Sie besteht aus einer LED, die Licht einer bestimmten Wellenlänge abstrahlt, und einer Fotodiode, die breitbandig lichtempfindlich ist. Für die Leuchtdiode wird die E1S03-ABA1A7 von Toyoda-Gosei verwendet. Für die Fotodiode kommt die BPW34-B von Siemens mit erhöhter Empfindlichkeit im blauen Bereich zum Einsatz. Die Auswahl beider Bauelemente ist in Kapitel 6.1.4 beschrieben.

Die LED soll durch den Kontroller schaltbar sein. Des Weiteren soll der Strom und somit die abgestrahlte Lichtintensität der LED durch den Kontroller einstellbar sein.

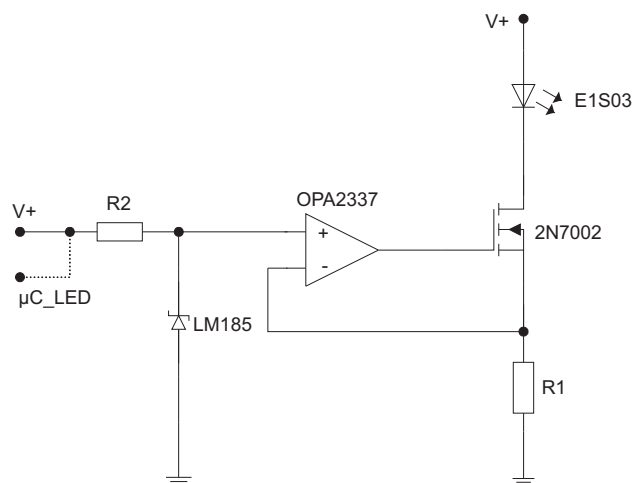


Abbildung 39: Schaltung zur Ansteuerung der LED [Kir05]

Die realisierte Schaltung zur Ansteuerung der LED wird in Abbildung 39 dargestellt. Es handelt sich um eine durch einen Operationsverstärker gebildete Stromquelle. Der Operationsverstärker steuert den Transistor so an, dass der Spannungsabfall über dem Widerstand R1 gleich der Spannung des Referenzelementes  $U_{Ref}$  (Diode LM185-1.2) ist. Der Strom durch die Leuchtdiode  $I_{LED}$  errechnet sich nach der folgenden Gleichung:

$$I_{LED} = \frac{U_{Ref}}{R1} \quad (17)$$

Wird der Widerstand R1 einstellbar ausgeführt, z.B. durch ein digitales Potentiometer, ist der Strom durch die LED in weiten Bereichen einstellbar. Das Schalten der LED durch den Kontroller wird am Eingang  $\mu C\_LED$  dadurch realisiert, dass die Diode LM185 durch Anlegen

eines High-Pegels die Referenzspannung zur Verfügung stellt. Bei Low-Pegel liegt auch der Eingang des Operationsverstärkers auf 0 V.

Zur Auswertung des Lichteinfalls auf die Fotodiode wird diese im fotovoltaischen Betrieb genutzt. Auf die Diode treffende Photonen erzeugen einen geringen Strom, den so genannten Fotostrom. Dieser wird mit einem Transimpedanzverstärker in eine Spannung gewandelt. Dafür sollte ein Operationsverstärker mit FET-Eingang verwendet werden.

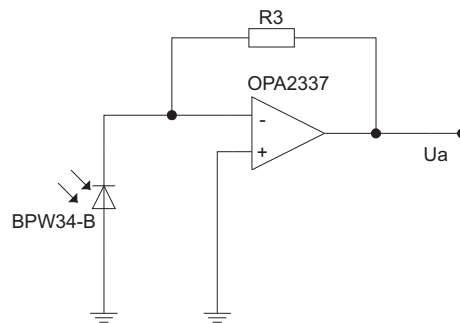


Abbildung 40: Schaltung zur Verstärkung des Fotostroms [Kir05]

In Abbildung 40 ist dieser Teil der Schaltung dargestellt. Es gilt die Beziehung:  $U_a = R3 \cdot I_{Foto}$ . Der Widerstand R3 liegt im Bereich von einigen Mega-Ohm.

### 6.2.1.2 Ansteuerung der Mikropumpen

In den thermopneumatischen Mikropumpen befindet sich als Heizelement in der Aktorkammer ein Dünnschicht-Widerstandsheizter von ca. 10  $\Omega$  [LWP02]. Dieser wird für die Aufheizphase bestromt. Die Aufheizphase ist zwischen 50 und 150 ms lang (Standard 100 ms). Es genügt ein einfacher Transistorschalter, der einen genügend großen Laststrom führen kann. Bei einer Eingangsspannung von max. 10 V wäre das 1 A. Dafür eignet sich ein Feldeffekttransistor mit kleinem Einschaltwiderstand (FDN 335 N von Fairchild Semiconductor). Die Einstellung der Leistung erfolgt einfach und genau durch eine Pulsweitenmodulation.

### 6.2.1.3 Der Mikrokontroller

Zur Steuerung des Ablaufs wird ein Mikrokontroller benötigt. Er kommuniziert mit der Nutzerschnittstelle, steuert die Pumpen (2 PWM-Kanäle) und die Detektorzelle an und liest diese aus (ADC, DAC). Aufgrund der vorhandenen Erfahrungen und der zur Verfügung stehenden Entwicklungswerkzeuge wird der ATmega88, ein Kontroller von Atmel aus der AVR-Familie, genutzt. Dieser Kontroller verfügt über die nötige Peripherie und über einen genügend großen Programmspeicher, um das relativ komplexe Steuerungsprogramm aufzunehmen.

#### **6.2.1.4 Die USB-Schnittstelle**

Für die Bedienung der Mikro-FIA ist eine komfortable grafische Nutzerschnittstelle notwendig. Ein PC oder ein PDA kann diese bieten. Die Kommunikation mit diesen Geräten erfolgt am besten über den weit verbreiteten Universal Serial Bus (USB). Da der in Kapitel 6.2.1.3 ausgewählte Kontroller nicht über eine solche Schnittstelle verfügt, ist hierfür ein Interface-Schaltkreis vorzusehen. Genutzt wird der FT232BM von Future Technology Devices International Ltd. (FTDI). Dieser setzt die Daten, die über den USB übertragen werden, auf eine serielle Schnittstelle (RS232) um. Der ausgewählte Kontroller verfügt über eine solche Schnittstelle. Vorteilhaft bei dem gewählten Schaltkreis ist, dass die benötigten Treiber mitgeliefert werden und dass man Treiber und Chip personalisieren kann. Das Gerät kann sich am USB z.B. unter dem Namen „Mikro-FIA“ anmelden. Die dazu notwendigen VID und PID erhält man von FTDI auf Anfrage. Röper [Roe04] beschreibt in seiner Diplomarbeit die Personalisierung detailliert.

#### **6.2.1.5 Temperaturabhängigkeit der Schaltung**

Der erste Prototyp der Messschaltung zeigt eine deutliche Temperaturdrift [vgl. Ibe04]. Kirchner hatte in seiner Diplomarbeit, die im Rahmen dieser Arbeit entstand, die Aufgabe, diese Abhängigkeit zu untersuchen [Kir05]. Als Ergebnis der Untersuchung stellt er fest, dass bis auf die LED alle Bauelemente eine vernachlässigbare Temperaturdrift haben.

Da sich die Temperatur der Mikro-FIA während des Betriebes durch die in den Pumpen dissipierte Energie meistens erhöht, ist eine Kompensation notwendig. Eine schaltungstechnische Kompensation ist nicht möglich, da der Temperaturkoeffizient der LED abhängig von der Stromstärke ist. Diese kann durch den Mikrokontroller variiert werden. Folglich ist eine rechnerische Kompensation im Mikrokontroller oder im PC notwendig. Dazu muss die Temperatur so nah wie möglich an der LED gemessen werden. Dafür wird ein Temperatursensor vom Typ LM45 von National Semiconductor integriert. Die Temperaturabhängigkeit der gesamten Schaltung kann somit aufgenommen und rechnerisch kompensiert werden.

Abbildung 41 zeigt die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten der LED von der Stromstärke. Es ist eine deutliche Nichtlinearität zu erkennen. Daher ist die Kalibrierkurve für die Temperaturabhängigkeit bei jeder Stromstärke durch die LED aufzunehmen. Aufgrund des integrierten Temperatursensors können diese Werte in der fertigen Mikro-FIA aufgenommen und abgespeichert werden. Die Kompensation kann dann rechnerisch im Mikrokontroller oder im PC erfolgen.

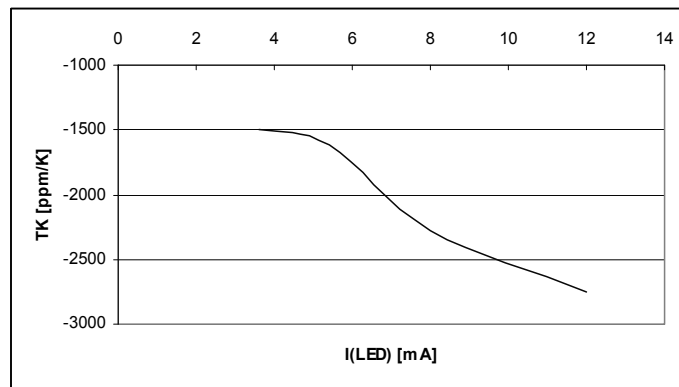


Abbildung 41: Temperaturkoeffizient  $\alpha$  in Abhängigkeit der Stromstärke durch die LED [Kir05]

### 6.2.1.6 Streulichtempfindlichkeit der Messzelle

In konventionellen FIA-Anlagen ist die Messzelle häufig in einem schwarzen, lichtundurchlässigen Gehäuse untergebracht, damit keine Verfälschung der Messergebnisse durch Umgebungslicht zustande kommt. Im Fall der Mikro-FIA ist dies schwierig zu realisieren, da Detektor und Fluidik direkt nebeneinander liegen.

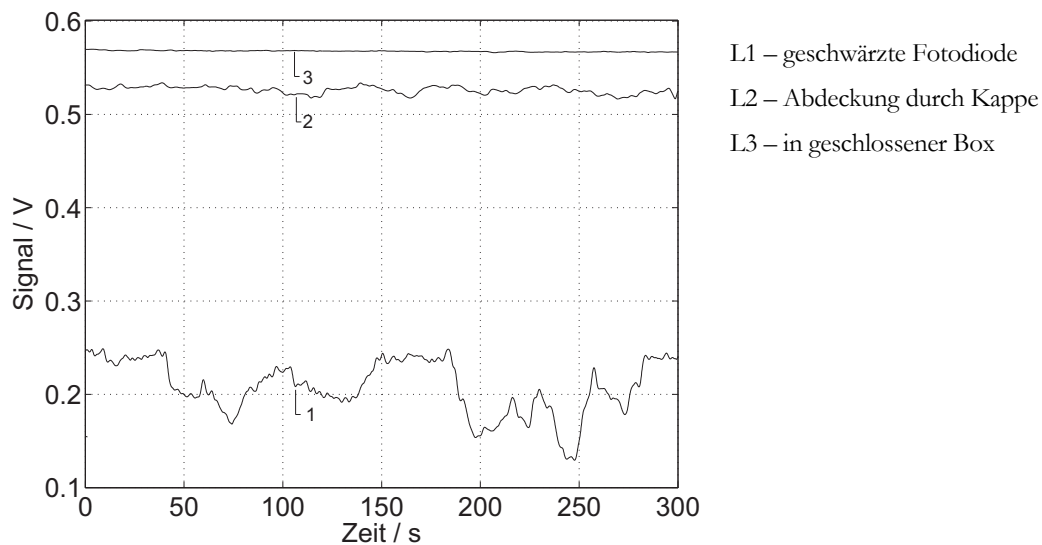


Abbildung 42: Einflüsse des Umgebungslichtes auf die Messspannung bei unterschiedlicher Abdeckung der Fotodiode [Ibe04]

Untersuchungen, den Detektor streulichtunempfindlich zu machen, sind in [Ibe04] dargestellt. Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Es sind die Messsignale des Detektors mit rückseitig geschwärzter Fotodiode (L1), mit durch eine Kappe abgedeckter Fotodiode (L2) und mit dem ganzen System in einer geschlossenen Box (L3) dargestellt. Im Diagramm ist die Ausgangsspannung der Messzelle invertiert dargestellt. Man erkennt starke Schwankungen bei der geschwärzten Fotodiode. Diese sind auf Änderungen der Lichtintensität im Umgebungslicht durch Abschattung des Systems mit der Hand zurückzuführen. Die

Abdeckung mit der Kappe erzielt bereits ein wesentlich konstanteres Signal, aber erst das komplette Abdunkeln des gesamten Systems erreicht ein gleichbleibendes Signal. Die Ursache dafür liegt darin, dass die Fotodiode auf der transparenten Abdeckung des Mischkanals montiert ist. Diese Abdeckung leitet das Licht wie ein Lichtleiter zur Fotodiode, auch wenn diese durch eine Kappe abgedeckt ist. Es ist zu erkennen, dass allein mit konstruktiven Maßnahmen keine ausreichende Entkopplung vom Umgebungslicht bei gleichzeitiger Beobacht- und Bedienbarkeit des Systems erreicht werden kann. Eine Modulation des Lichtes soll hier Abhilfe schaffen. Dabei wird ausgenutzt, dass sich die Lichtstärken von zwei Lichtquellen überlagern [Schä97]. Während der Messung wird die LED ausgeschaltet und die einfallende Lichtintensität gemessen, danach wird die LED eingeschaltet und erneut die Intensität gemessen. Aus der Differenz wird der tatsächliche Messwert gebildet. Die Frequenz sollte dabei kein Vielfaches der Netzfrequenz sein, da dies zu Messungenauigkeiten bei künstlichen, mit Netzspannung betriebenen Lichtquellen führt.

#### 6.2.1.7 Störeinfluss der Pumpsteuerung

Die thermopneumatischen Pumpen sind mit einem Widerstandsheizter von ca.  $10\ \Omega$  ausgestattet. Werden beide Heizer gleichzeitig geschaltet, würde an die Betriebsspannung eine Last von  $5\ \Omega$  angeschaltet. Das führt bei Stromversorgungen mit einem Innenwiderstand  $> 0\ \Omega$  zu einem kurzzeitigen Verringern der Spannung. Wird diese Spannung auch für die Versorgung der Messzelle genutzt, kommt es zu einer Verfälschung des Signals, wie in Abbildung 43 zu erkennen ist.

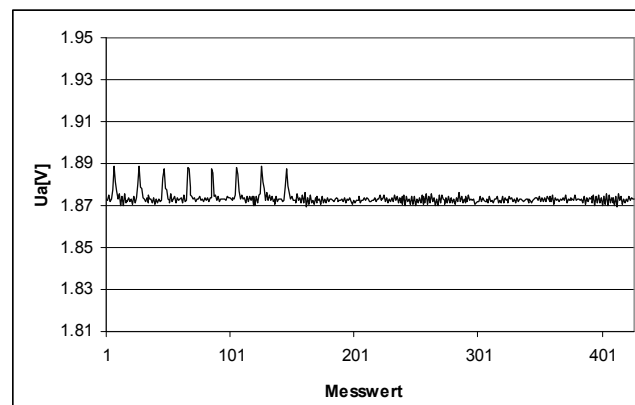


Abbildung 43: Einflüsse der Pumpen auf das Messsignal [Kir05]

Die Spannungsspitzen von ca. 20 mV treten zur gleichen Zeit wie die Pumpaktivität auf. In Abbildung 43 werden nach 150 Messungen die Pumpen abgeschaltet. Das Messsignal zeigt danach keine großen Störungen mehr. Damit die Pumpen keinen störenden Einfluss auf das Messsignal des Detektors haben, müssen die Versorgungsspannungen für den Analogteil und den Digitalteil geregelt werden, während die Pumpen aus der Rohspannung betrieben werden. Durch den Einsatz der Spannungsregler LM3480-5.0 (National Semiconductor) für den Digi-



talteil und den LM317 (National Semiconductor) für den Analogteil können die Störungen durch den Pumpbetrieb eliminiert werden.

## 6.2.2 Die Nutzerschnittstelle

Nach der Beschreibung der Fluidik und der Steuerungselektronik in den vorhergehenden Unterkapiteln sollen hier die Softwarekomponenten erläutert werden. Dazu wird mit der Beschreibung der Kommunikation begonnen. Die einzelnen Kommandos sind so beschrieben, dass das Verhalten der angesteuerten Komponenten ersichtlich ist. Das Mikrokontrollerprogramm ist transparent dargestellt. Obwohl das Programm für den Mikrokontroller nicht zur Nutzerschnittstelle gehört, ist es hier im Anschluss an das Kommunikationsprotokoll beschrieben. Dies ist deshalb der Fall, da das Programm in erster Linie dieses Protokoll umsetzt.

Danach erfolgt die Zusammenfassung der Anforderungen an die Nutzerschnittstellenprogramme, gefolgt von der Beschreibung des Windows- und des PDA-Programms.

### 6.2.2.1 Das Kommunikationsprotokoll

Mikrokontroller und Nutzerschnittstelle kommunizieren über den USB miteinander. Als Hardwarerealisierung wird ein USB zu RS232 Schaltkreis gewählt (siehe Kapitel 6.2.1.4). Deshalb läuft die Kommunikation für den Mikrokontroller wie über die serielle Schnittstelle RS232 ab. Im PC-Programm werden zum Senden und Empfangen die entsprechenden Funktionen des mitgelieferten Treibers (siehe Kapitel 6.2.2.4) genutzt.

Die Übertragungsparameter sind wie folgt definiert:

Datenrate: 38400 Baud, Wortbreite 8 Bit, 1 Stoppbit, keine Parität.

Der Mikrokontroller erwartet Kommandos als Folge von Bytes. Diese beginnen immer mit einer Startkennung gefolgt von der Länge und dem eigentlichen Befehl. Im Anschluss daran folgen die zum Befehl gehörenden Daten, die eine unterschiedliche Länge aufweisen können. Das Format ist in Abbildung 44 dargestellt.

Start	Länge	Kommando	Datum #1	Datum #2	Datum #3	Datum #(Länge -3)
-------	-------	----------	----------	----------	----------	-------------------

Abbildung 44: Format des Befehlsstrings an den Mikrokontroller

Die Bytes haben folgende Bedeutung:



Tabelle 5: Bedeutung der Bytes des Befehlsstrings

Byte	Beschreibung
Start	# Zeichen
Länge	Länge der gesamten Übertragung einschließlich Startzeichen
Kommando	Kommandobyte laut Tabelle 6
Daten	zum Kommando gehörende Daten laut Tabelle 6 (Anzahl der Daten variiert mit Kommando)

In der folgenden Tabelle sind die definierten Kommandos im Detail beschrieben.

Tabelle 6: Kommandos und Daten der Kommunikation zwischen Kontroller und PC

Kommando		Datenbyte	
Code	Bezeichnung	Nr.	Bedeutung
0x1	Parameter Pumpe A	1	Phasenverschiebung in ms (Highbyte)
		2	Phasenverschiebung in ms (Lowbyte)
		3	Einschaltzeit in ms (Highbyte)
		4	Einschaltzeit in ms (Lowbyte)
		5	PWM-Wert in %
0x2	Parameter Pumpe B	1	Phasenverschiebung in ms (Highbyte)
		2	Phasenverschiebung in ms (Lowbyte)
		3	Einschaltzeit in ms (Highbyte)
		4	Einschaltzeit in ms (Lowbyte)
		5	PWM-Wert in %
0x3	Periode für Pumpen	1	Periode in ms (Highbyte)
		2	Periode in ms (Lowbyte)
0x4	Muster für Pumpe A	1	Länge des Musters
		2	Anzahl der Zyklen, in denen Pumpe A arbeitet
0x5	Muster für Pumpe B	1	Länge des Musters
		2	Anzahl der Zyklen, in denen Pumpe B arbeitet
0x7	Strom für LED	1	LED-Strom (Wert für digitales Potentiometer = 8 Bit)
0x8	Messung Start/Stopp	1	0x01 = Messung starten 0x00 = Messung beenden

In Tabelle 6 sind die Kommandos und die Daten der Kommunikation zwischen Mikrokontroller und PC aufgelistet. Es sind sieben Kommandos definiert. Die unterschiedlichen Kommandos benötigen eine unterschiedliche Menge an Daten. Diese Daten sind in der Spalte 4 bezeichnet. Für beide Pumpen wird die Periode mit dem Befehl 0x3 eingestellt. Die Phasenverschiebung und die Einschaltzeit der Heizer kann individuell für beide Pumpen mit den

Befehlen 0x1 und 0x2 eingestellt werden. Die Leistung der beiden Pumpen kann in Prozent von der Maximalleistung eingestellt werden. Die im Aktor dissipierte Leistung entspricht:

$$P = \frac{U^2}{R_{\text{Heiz}}} \cdot \frac{\text{PWM}}{100} \quad (18)$$

Dabei ist U die Spannung mit der die FIA betrieben wird.  $R_{\text{Heiz}}$  ist der Widerstand des jeweiligen Heizers der Pumpe. PWM ist der an die FIA gesendete Wert in %.

Die Periodendauer ist für beide Pumpen gleich, die Einschaltzeit und eine Phasenverschiebung zwischen beiden Pumpen kann individuell eingestellt werden.

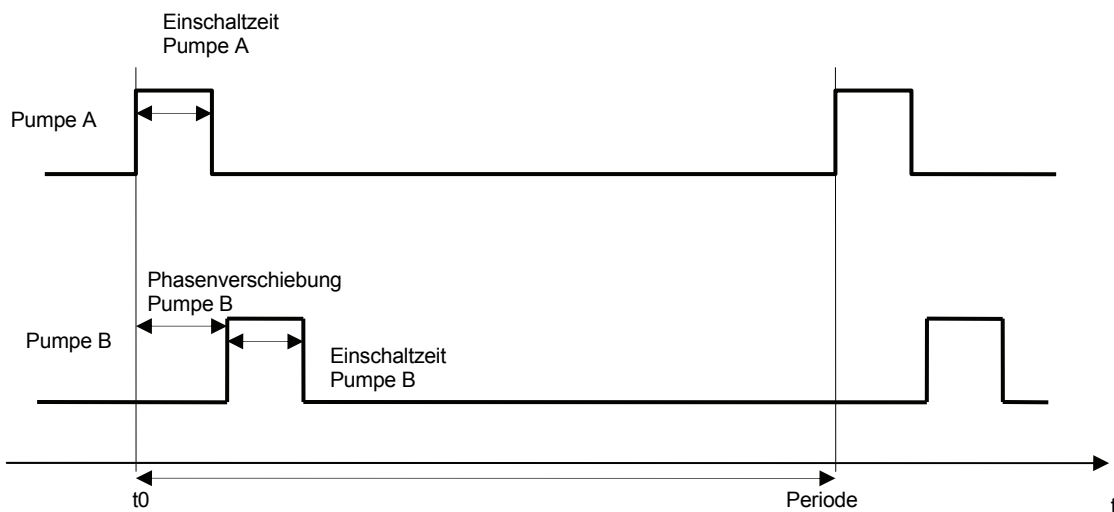


Abbildung 45: Bedeutung der Pumpparameter

Abbildung 45 zeigt die Bedeutung der Parameter anhand einer einfachen Grafik. Es ist der zeitliche Verlauf der Spannung an den Heizern der beiden Pumpen dargestellt. Mit Pfeilen sind die Parameter der einzelnen Pumpen eingezeichnet. Die Periode wird für beide Pumpen eingestellt. Alle anderen Parameter sind bei beiden Pumpen individuell einstellbar. In der Abbildung ist die Phasenverschiebung der Pumpe A 0. Diese große Anzahl an individuell einstellbaren Parameter ist notwendig, um Variationen in der Fertigung, bspw. den Heizwiderstand, zu kompensieren und um flexible Einstellungsmöglichkeiten für die Pumpsequenz zu ermöglichen.

Für die definierte Abgabe von Pumphüben, wie sie z.B. für die Injektion notwendig sind, wird ein Mustermodus eingeführt. Das Verhalten dieses Modus und die Bedeutung der dazugehörigen Befehle (0x4 und 0x5) sind in Abbildung 46 dargestellt.

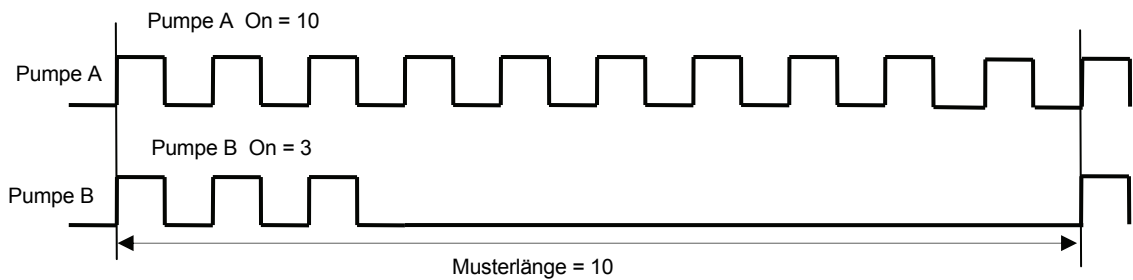


Abbildung 46: Beispiel für ein Pumpmuster

Für eine Messung muss die Trägerpumpe ständig laufen und die Probenpumpe nur eine bestimmte Anzahl an Zyklen arbeiten. Ein solcher Fall ist in Abbildung 46 dargestellt. Die Länge des gesamten Musters beträgt zehn Zyklen. Dabei ist die Pumpe A ständig eingeschaltet, d.h. sie läuft ohne Unterbrechung. Die Pumpe B wird nur für die ersten drei Zyklen eingeschaltet. Sie injiziert in diesem Fall drei Pumphübe der Probe in den ständig laufenden Reagenzstrom.

Der Strom für die LED (Befehl 0x07) wird als 8-Bit-Wert für das digitale Potentiometer zur LED-Stromeinstellung gesendet. In Kapitel 6.2.1.1 ist die dazugehörige Schaltung erläutert. Statt R1 in Abbildung 39 wird ein digitales Potentiometer vom Typ AD5241 mit dem maximalen Widerstandswert von 10 k $\Omega$  verwendet. Der Wert, der in Befehl 0x7 übertragen wird, wird direkt zum Potentiometer weitergesendet. Damit ergibt sich für den LED-Strom folgende Beziehung:

$$I_{LED} = \frac{U_{Ref}}{\frac{256 - B}{256} \cdot 10 \cdot 10^3 + R_w} \quad (19)$$

$U_{Ref}$  ist die von der Referenzdiode bereitgestellte Spannung von 1,2 V, B ist der Wert, der an den Mikrokontroller gesendet wird und  $R_w$  ist der Leiterwiderstand des Potentiometers, der im Datenblatt [Ana02] mit 60  $\Omega$  angegeben wird.

Der Befehl 0x08 „Messung starten“ mit dem Datenbyte 1 bewirkt, dass die Modulation der LED der Messzelle eingeschaltet wird, die Wandlung der Messdaten mit dem Analog-Digitalwandler gestartet wird und die ermittelten Messdaten über die RS232 gesendet werden.

Das Senden der Messdaten erfolgt in dem Takt, in dem die Daten im Mikrokontroller gewandelt werden. Das Format der Übertragung ist in Tabelle 7 dargestellt.

Mit dem Befehl 0x08 und dem Datenbyte 0 wird die Modulation der LED ausgeschaltet und das Senden der Messdaten beendet.

Tabelle 7: Format und Bedeutung der vom Mikrokontroller gesendeten Daten

Datenbyte	Bedeutung
0	# = Startkennung
1	Minute
2	Sekunde
3	Millisekunde Highbyte
4	Millisekunde Lowbyte
5	ADC-Wert Fotodiode bei LED aus Highbyte
6	ADC-Wert Fotodiode bei LED aus Lowbyte
7	ADC-Wert Fotodiode bei LED an Highbyte
8	ADC-Wert Fotodiode bei LED an Lowbyte
9	ADC-Wert Temperatur Highbyte
10	ADC-Wert Temperatur Lowbyte
11	Pumpaktion: Bit 1 = 1 Pumpe A wird beheizt, Bit 2 = 1 Pumpe B wird beheizt

#### 6.2.2.2 Das Mikrokontrollerprogramm

Das Programm für den Mikrokontroller ist eigentlich kein Bestandteil der Nutzerschnittstelle. Es wird dennoch hier aufgeführt, da es sich um eine Softwarekomponente handelt, welche das in Kapitel 6.2.2.1 beschriebene Kommunikationsprotokoll umsetzt.

Das Programm zur Steuerung der FIA für den Mikrokontroller ist in der Programmiersprache C geschrieben. Die verwendete Entwicklungsumgebung ist AVRStudio4 (Atmel) und der Compiler WinAVR [Win07]. Es besteht aus einer Quelldatei: fia.c. Die folgenden Funktionen werden realisiert:

- Abwicklung des Kommunikationsprotokolls nach Kapitel 6.2.2.1
- Ansteuerung der Pumpen (Periode, Einschaltzeit, Phasenverschiebung und Leistung mittels PWM)
- Ansteuern des digitalen Potentiometers AD5241 über den I<sup>2</sup>C-Bus und damit Einstellung des Stromes durch die LED des Detektors
- Modulation der LED für die Streulichtkompensation
- Ansteuern und Auslesen der Messzelle für die Leererkennung des Reservoirs
- Auslesen des Signals der Fotodiode über den internen AD-Wandler
- Auslesen des Temperatursignals des LM45 über den internen AD-Wandler
- Erzeugen eines Zeitsignals für die Messdaten

In Tabelle 8 sind die im Mikrokontroller genutzten Ressourcen aufgeführt.

Tabelle 8: Ressourcen des Mikrokontrollers

Ressource	Funktion
UART0	Kommunikation mit FT232 und damit über USB mit dem PC Empfang interruptgesteuert Senden gepollt in Hauptschleife
TWI	I <sup>2</sup> C Kommunikation mit digitalem Potentiometer interruptgesteuert
Timer0	Vorgabe der Zeitbasis für Schalten der LED und ADC (Messung des Fotosignals) durch Überlauf-Interrupt
Timer1	Heizer der Pumpen gesteuert durch PWM-Kanäle Timestamp, Phasenverschiebung, Einschaltzeit und Pumpmuster realisiert durch Capture Interrupt
Timer2	Timeout für serielle Kommunikation interruptgesteuert
AD-Wandler	Messung des Fotosignals (ADC6) Messung der Temperatur vom LM45 (ADC3) interruptgesteuert

Die Temperaturkompensation wird nicht im Kontroller durchgeführt. Es wird der aktuelle Temperaturwert an den PC übertragen. Die Kompensation muss im PC erfolgen.

Die Kompensation des Nebenlichtes wird über eine Modulation durchgeführt. Dazu wird die LED des Detektors ausgeschaltet und der Wert der Fotodiode gemessen. Man erhält den Wert, der nur durch Nebenlicht erzeugt wird. Danach wird die LED eingeschaltet und erneut der Wert der Fotodiode gemessen. Man erhält nun den Summenwert, der sich aus dem Nebenlichtanteil und dem eigentlichen Messsignal ergibt. Das Messsignal erhält man durch Subtraktion des Wertes bei eingeschalteter LED mit dem Wert bei ausgeschalteter LED. Die Frequenz dieses Schaltvorganges sollte kein ganzzahliges Vielfaches der Netzfrequenz sein, da dadurch Messfehler bei Lichteinfall aus pulsierenden Lichtquellen wie Leuchtstoffröhren oder Glühlampen auftreten.

Programmtechnisch wird diese Modulation durch den Timerinterrupt von Timer 0 erreicht. Zuerst wird die LED ausgeschaltet und der Timer gestartet. Läuft der Timer ab, wird der Analog-Digital-Konverter gestartet. Nach Beendigung der Konvertierung wird der Messwert abgespeichert, die LED angeschaltet und erneut der Timer gestartet. Nach Ablauf des Timers wird wiederum der ADC gestartet. Nach dem Ende der Konvertierung erhält man den Wert bei eingeschalteter LED und der Zyklus wird erneut gestartet.

Eine genaue Beschreibung des Programms soll aus Platzgründen hier nicht erfolgen. Der Quellcode ist dem Anhang in elektronischer Form beigelegt und ausführlich dokumentiert.

### 6.2.2.3 Anforderungen an die Nutzerschnittstelle

In diesem Kapitel sollen die Anforderungen an die Nutzerschnittstelle für eine portable Mikro-FIA kurz aufgeführt werden. Diese Auflistung dient als Vorgabe für die Umsetzung der Programme, die in den folgenden Kapiteln beschrieben ist.

Die Nutzerschnittstelle für eine portable Fließ-Injektions-Analyse sollte die folgenden Funktionen realisieren:

1. Steuerung der Bestandteile der Mikro-FIA

Für alle Komponenten der FIA müssen komfortable Einstellmöglichkeiten vorhanden sein, d.h. für die Pumpen müssen die Parameter wie Periodendauer, Einschaltzeit und Leistung mittels Windows-Steuerelementen verändert werden können. Für den Detektor ist die Stromstärke einzustellen und das Messsignal sowie die Temperatur auszulesen.

2. Anzeige und Auswertung der Daten

Die empfangenen Daten vom Detektor müssen angezeigt und gespeichert werden. Wenn eine Kalibrierkurve geladen ist, ist diese für eine Messung zu nutzen, d.h. der Konzentrationswert muss direkt angezeigt werden.

3. Kalibrierfunktion

Das Programm sollte den Nutzer durch die Kalibrierung führen (Eingabe der Konzentration der Kalibrierlösung, Durchführen der Messung und Abspeichern der Kalibrierkurve). Sollten die Messungen zu stark von der Geraden abweichen, ist eine Warnung auszugeben. Die Kalibrierdaten müssen gespeichert und wieder geladen werden können.

4. Bereitstellung unterschiedlicher Betriebsmodi

Die komplexen Einstellmöglichkeiten aus Punkt 1 müssen den meisten Anwendern nicht zugänglich gemacht werden. So ist es sinnvoll, einen Benutzermodus zu programmieren, bei dem die vorher ermittelten Parameter automatisch genutzt werden. Dies betrifft z.B. immer wiederkehrende Vorgänge wie das Spülen, Ansaugen und Messen.

5. Planung von mehreren Analysen

Konventionelle FIA-Systeme haben die Möglichkeit, Analysen Zeit gesteuert durchzuführen. Die Zeit zwischen den Analysen kann im Programm definiert werden. Die Messwerte werden automatisch abgespeichert.

All diese Funktionen sollten in einer komfortablen, ergonomischen grafischen Nutzeroberfläche zugänglich gemacht werden.

Der oben beschriebene Funktionsumfang ist aus Zeitgründen nicht komplett realisiert. Die entwickelten Programme sind für die Charakterisierung der Mikro-FIA jedoch ausreichend und werden im Folgenden beschrieben.

#### 6.2.2.4 Die Windows-basierte Nutzerschnittstelle

Für die Tests mit den Prototypen wird eine im Rahmen dieser Arbeit erstellte Software genutzt, die eine komplette Steuerung der Mikro-FIA zulässt. Darin sind jedoch komfortable Funktionen für die Messung, Auswertung und Fehlerkompensation noch nicht enthalten. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgt mit einem Tabellenkalkulationsprogramm (Microsoft Excel oder Origin) bzw. mit einem eigens dafür entwickelten Programm, welches im Anhang A.1 beschrieben ist.

Die erstellte Nutzerschnittstelle für Windows PC soll an dieser Stelle beschrieben werden. Die verwendete Entwicklungsumgebung ist Microsoft Visual C++ in der Version 6.0. Das Programm ist eine dialogfeldbasierte Anwendung, die die Microsoft-Foundation-Classes (MFC) nutzt. Es enthält einen Hauptdialog, auf dem die Einstellungen für die Pumpen vorgenommen werden können, und eine Anzeige für die Messwerte.

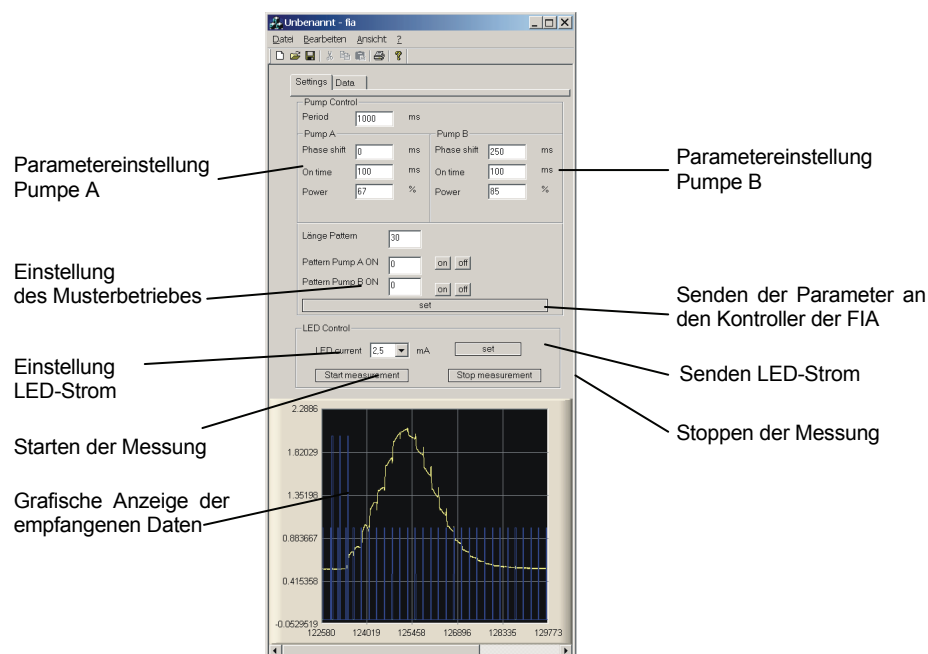


Abbildung 47: Grafische Oberfläche des PC-Programms zur Steuerung der FIA

Abbildung 47 stellt den Hauptdialog des Programms dar. Im oberen Teil befinden sich Edit-Felder zur Eingabe der Parameter für Pumpe A und B. Direkt darunter können die Pumpmuster definiert werden (vgl. Abbildung 46). Die Parameter, einschließlich des Pumpmusters, werden erst bei Betätigen der „set“-Schaltfläche an den Controller übertragen. Im mittleren Bereich kann der LED-Strom eingestellt und mittels der dort angeordneten „set“-Schaltfläche zum Controller gesendet werden. In dem Gruppenfeld „LED-Control“ befinden sich die Schaltflächen zum Starten und Stoppen der Messung. Im unteren Teil des Dialogs werden die

empfangenen Daten grafisch dargestellt. Dazu wird ein frei erhältliches Steuerelement mit dem Namen „ntgraph“ von N. Teofilov [Teo02] verwendet. Das Element besitzt eine große Funktionsvielfalt. So ist es möglich, bestimmte Abschnitte zu vergrößern und zu Teilen der Kurve zu navigieren. Die Bedienung und Nutzung der Anzeige kann der Dokumentation entnommen werden [Teo02]. In der Funktion „OnInitUpdate“ der Klasse CFiaView wird das Element initialisiert. In der Funktion „OnTimer“ derselben Klasse werden die empfangenen Daten dem Steuerelement zur Anzeige übergeben. Die Funktion UpdateData zum Erneuern der Anzeige muss nicht aufgerufen werden.

Das Programm speichert die empfangenen Daten in einer Textdatei. Dazu muss bei Start der Messung ein Dateiname eingegeben werden. In die Datei wird dann ein Kopf geschrieben, der die Daten kennzeichnet. Dahinter wird jeder empfangene Datensatz durch einen Zeilenvorschub getrennt in die Datei geschrieben.

Die Kommunikation mit dem USB-Schaltkreis FT232 (siehe Kapitel 6.2.1.4) kann auf zwei Arten erfolgen. Der Schaltkreis kann als virtueller COM-Port (VCP) wie eine zusätzliche serielle Schnittstelle oder über eine von FTDI gelieferte Dynamic Link Library (dll) angesprochen werden. In diesem Programm wird die explizite Bindung der FTDI-dll während der Laufzeit des Programms genutzt. Die Verwendung der dll hat den Vorteil, dass sich die Mikro-FIA am USB als eigenständiges Gerät anmelden kann. Dazu müssen der Chip und der Treiber personalisiert werden. Das Verfahren dafür ist in [Roe04] und [FTDI06a] beschrieben. Die Mikro-FIA wird mit der Vendor ID (VID) 0x0403, der Product ID (PID) 0xDDF1 und der Bezeichnung „Microfluidic Systems – FIA“ personalisiert. Die Identifikationsnummern (VID und PID) stellt FTDI auf Antrag bereit.

Zur Nutzung der dll von FTDI (Ftd2xx.dll) [FTDI06a] ist in der Klasse CFiaView eine Reihe von privaten Memberfunktionen enthalten. Dazu gehört die Funktion Dll\_Laden, die die Funktion LoadLibrary ausführt, die einzelnen Einsprungadressen in die dll abprüft und Zeiger auf diese Adressen speichert. Bei nicht erfolgreichem Laden erfolgt eine Fehlermeldung. Des Weiteren ist für jede Funktion der dll eine Funktion in der Klasse enthalten, um den dll-Funktionsaufruf übersichtlich zu gestalten.

Das Senden der Daten an den Schaltkreis erfolgt beim Klicken der „set“-Schaltflächen mit der Funktion FT\_Write. Das Empfangen der Daten erfolgt in der Timerfunktion (OnTimer), die alle 10 ms ausgeführt wird, durch die Funktion FT\_Read.

Alle erforderlichen Dateien sind dem Anhang als CD in elektronischer Form beigelegt. Der Quellcode ist ausführlich kommentiert, so dass hier auf eine weitere Beschreibung des Programms aus Platzgründen verzichtet wird.



### 6.2.2.5 Die PDA-Nutzerschnittstelle

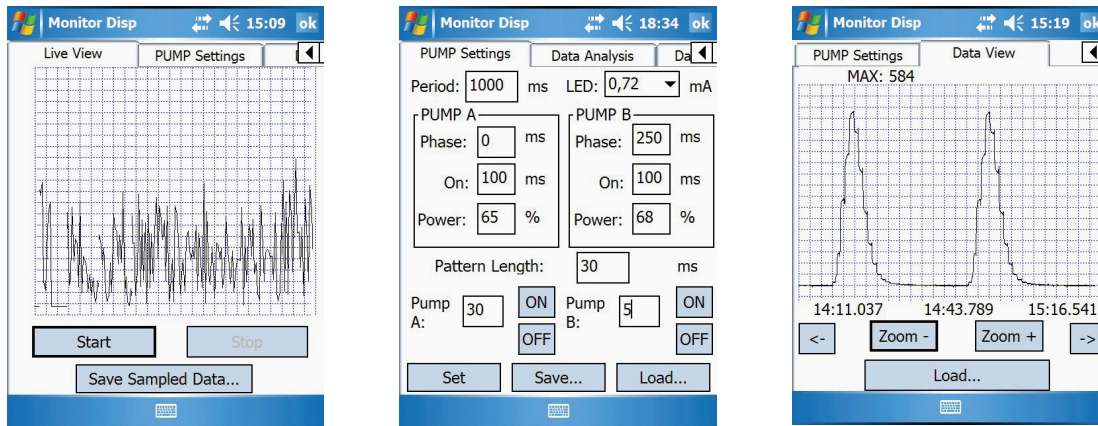
Da es sich bei der Mikro-FIA um ein Gerät handelt, welches durch seinen kompakten Aufbau auch portabel eingesetzt werden kann, ist eine Steuerung durch einen sehr kleinen und kompakten Steuerrechner sinnvoll. Damit auf den Bedienkomfort nicht verzichtet werden muss, sollte auch dieser über eine grafische Nutzeroberfläche verfügen. Für diese Aufgabe bieten sich Taschencomputer, auch PDA (Personal Digital Assistant) genannt, an. Diese Geräte arbeiten mit dem Betriebssystem PalmOS oder Windows Mobile. Aufgrund der benötigten Kommunikationsmöglichkeit über den USB als Master kann nur ein Gerät mit dieser Funktionalität genutzt werden. Der Pocket PC Pocket Loox N560 von Fujitsu Siemens kommt hier aufgrund der USB-Host-Funktionalität als Steuerrechner in Frage. Dieser Pocket PC arbeitet mit dem Betriebssystem Windows Mobile 5.0.

Das im Rahmen dieser Arbeit entstandene Programm für die Bedienung der FIA für Windows Mobile PDAs soll im Folgenden kurz beschrieben werden. Für eine ausführliche Beschreibung sei auf [Xu08] verwiesen. Für die Erstellung des Programms wurde die Entwicklungsumgebung Visual Studio 2005 von Microsoft verwendet. Es handelt sich um ein Projekt für die Zielplattform „Intelligentes Gerät“ unter Nutzung der MFC (Microsoft Foundation Classes). Das Software Development Kit für Windows Mobile 5.0, welches von Microsoft bereitgestellt wird, ist erforderlich.

Der auf der Mikro-FIA vorhandene USB-Schaltkreis von FTDI sollte ähnlich wie in der PC-Version des Steuerprogramms angesteuert werden. Dafür stellt FTDI einen Treiber für Windows CE 5.0-basierte Geräte mit ARM/XScale Prozessoren bereit. Dieser wird in dem Programm verwendet und für die benutzten Device- und Vendor-IDs angepasst. Die Installation des Treibers auf dem Zielgerät erfolgt per Hand durch Kopieren der Dateien ftdi\_d2xx.dll, FTD2XX.dll und ftd2xx.inf in das Verzeichnis \Windows. Beim ersten Verbinden des FTDI-Chips mit dem PDA muss der vollständige Name des Treibers „ftdi\_d2xx.dll“ eingegeben werden.

Die Programmierung des Treibers erfolgt nach der gleichen Dokumentation wie für das PC-Programm. Die Dokumentation ist bei FTDI online erhältlich [FTDI06a]. Die Dateien FTD2XX.lib und FTD2XX.h sind in das Projektverzeichnis zu kopieren. In den Projekteinstellungen ist dem Linker der gesamte Pfad zur lib-Datei anzugeben. Der Zugriff auf die Funktionen des Treibers erfolgt über die in der Header-Datei FTD2XX.h definierten Funktionsprototypen.

Im Folgenden soll die Bedienung des Programms kurz beschrieben werden. Aufgrund des begrenzten Platzes auf dem PDA-Bildschirm werden mehrere Dialoge erstellt, die mittels eines Tab-Controls umgeschaltet werden können. Abbildung 48 zeigt die verschiedenen Dialoge.



a) Anzeige der Daten

b) Einstellung der Pumpen

c) Anzeige abgespeicherter Daten

Abbildung 48: Grafische Oberfläche des PDA-Programms zur Steuerung der FIA

Abbildung 48 a) zeigt den Dialog zur Anzeige der empfangenen Messwerte und ist mit „Live View“ benannt. Im Chart-Display in der Mitte werden die letzten 200 empfangenen Messwerte angezeigt. Mit den Schaltflächen „Start“ und „Stop“ kann die Messung gestartet oder beendet werden. Der nächste Dialog, dargestellt in Abbildung 48 b), dient zur Einstellung der Parameter für die Pumpen und den Detektor. Alle Einstellungen für die Pumpen A und B sowie für den Mustermodus können hier vorgenommen werden. Neben den Einstellungen für die Pumpen wird hier auch die Stromstärke für die LED der Detektorzelle vorgegeben. Beim Druck auf die „Set“-Schaltfläche werden die Einstellungen an die Mikro-FIA gesendet. Die Einstellungen können in einer Datei gespeichert und wieder geladen werden. Die aufgenommenen Daten werden in einer Textdatei gespeichert. Diese Datei besitzt das gleiche Format, wie die Datendatei des PC-Programms. So kann die Auswertung mit dem gleichen Programm (siehe Anhang A.1) vorgenommen werden. In einem dritten Dialog, der mit „Data View“ benannt ist (vgl. Abbildung 48 c)), können die Daten geladen und gleich vor Ort angesehen werden. Dieser Dialog bietet Navigations- und Zoomschaltflächen. Es wird das lokale Maximum des dargestellten Bereiches angezeigt. Für eine genaue Beschreibung des Programms sei hier auf die Masterarbeit von Xu [Xu08] verwiesen.

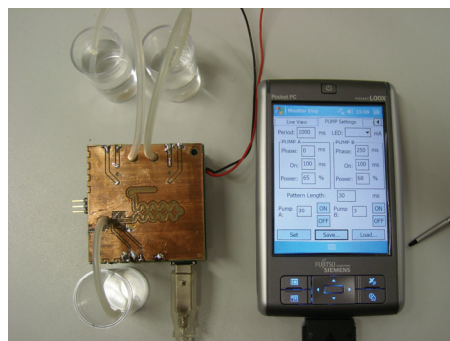


Abbildung 49: Mobile Messungen mit dem PDA

In Abbildung 49 ist die Mikro-FIA in Zusammenhang mit dem PDA bei einer mobilen Messung zu sehen. Abmessungen und Gewicht zeigen deutlich, dass das System für den mobilen Einsatz prädestiniert ist.

## 7 Strömungssimulation der Detektorzelle

Bei der Untersuchung der Prototypen treten sporadisch Artefakte im Signal des Detektors auf. Dieses Phänomen wird in Kapitel 6.1.4 bereits genannt und soll an dieser Stelle genauer untersucht werden. Der Detektor, die fotometrische Messzelle, liefert normalerweise bei der vollständigen Befüllung mit Wasser oder der farblosen  $\text{SCN}^-$ -Lösung immer das gleiche Grundsignal. Abbildung 33 auf Seite 66 zeigt jedoch ein anderes Verhalten. Man kann ein Pulsieren des Ausgangssignals in Abhängigkeit von der Pumpaktivität erkennen. Ein solches Signal kann nicht für eine Messung genutzt werden. Das Öffnen des Detektors und die Beobachtung mit dem Lichtmikroskop zeigen, dass Blasen die Ursache für dieses Problem sind. Wenn sich eine Blase im Detektor befindet, ist durch Reflektion und Brechung ein starkes Störsignal am Detektor zu sehen. Bewegt sich die Blase mit der Strömung, so treten die in Abbildung 33 beobachteten Artefakte auf. Einzelne Blasen, die den Detektor passieren, sind an einem einzelnen Störsignal gut zu erkennen. Die Messung ist in diesem Fall zu wiederholen. Ein Problem stellen jedoch die festsitzenden Blasen dar. Diese verfälschen das Detektorsignal dauerhaft.

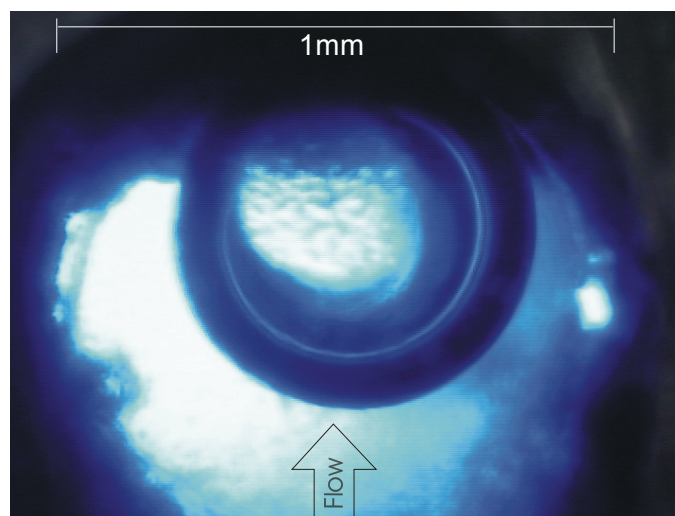


Abbildung 50: Blase im Detektor

In Abbildung 50 wird eine Mikroskopaufnahme des Detektors gezeigt. Von unten leuchtet die blaue LED, die Fotodiode oben ist entfernt. Die Ansicht entspricht dem Lichtweg des Detektors. Man erkennt deutlich eine Blase im Lichtweg des Detektors. Eine Blase dieser Größe führt zu einem sich mit der Strömung ändernden Signal, wie in Abbildung 33 zu sehen ist. Kleinere Blasen bewegen sich nicht und sind nur anhand der Höhe der Basislinie zu erkennen. Es sind auch wachsende Blasen zu beobachten, die eine Drift oder eine sprunghafte Änderung der Basislinie verursachen. Wenn sich Blasen im Detektor befinden, müssen die Messergebnisse verworfen werden und das System muss gespült werden. Da die im System vorhandenen Pumpen nicht in der Lage sind, die Blasen zu entfernen, ist eine Spülung von

Hand erforderlich. Dies ist bei Messungen vor Ort äußerst störend. Sowohl die Probe als auch das Reagenz sind nie ganz frei von Luft, weshalb man permanent mit dem Entstehen von Blasen rechnen muss. Das Phänomen der Blasenbildung in FIA-Systemen ist bekannt und es existieren bereits einige Lösungsansätze. So gibt es die Möglichkeit, die Blasen durch Entlüfter oder Entgasungsanlagen zu entfernen [siehe GLO99 und BO06] oder speziell geformte Detektorzellen zu verwenden. So haben sich die Z-Zelle und die U-Zelle als Standard etabliert [siehe KP89 und FI06]. Keiner dieser Ansätze wird jedoch im Mikromaßstab angewendet.

In der vorliegenden Arbeit werden Lösungsvorschläge erarbeitet, die eine blasenunempfindliche Detektorzelle in der Mikrofluidik ermöglichen. Durch die numerische Simulation der Strömung in der Detektorzelle soll der Verlauf der Strömung abgeschätzt werden. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse sollen Entwürfe einer blasentoleranten Detektorzelle gefunden werden. Die Standardzellen in U- und Z-Form können in der Leiterplattenfluidik nicht hergestellt werden, da man dazu in der 3. Dimension (Höhe/Leiterplattendicke) schräge Kanäle herstellen müsste. Diese sind zwar möglich, werden aber wegen des hohen Aufwandes nicht in Betracht gezogen.

In diesem Kapitel soll mit der Hilfe einer Strömungssimulation ein Entwurf der Detektorzelle gefunden werden, der unempfindlich gegenüber Blasen und in der fluidischen Leiterplattentechnologie einfach zu fertigen ist. Dies stellt in der fluidischen Leiterplattentechnologie an der Universität Rostock einen neuen Lösungsweg dar. Bisher wurden alle Optimierungen der fluidischen Bauteile nach dem Verfahren Trial-and-Error durchgeführt. Im vorliegenden Fall ist jedoch eine detaillierte Kenntnis der Strömung erforderlich, wie sie nur durch numerische Simulation oder durch aufwendige Messungen erlangt werden kann.

Als Kriterium für die Möglichkeit, dass sich Blasen an der Wand anlagern können, wird die Strömungsablösung von der Wand genutzt. Es wird angenommen, dass sich dort, wo die Strömungsgeschwindigkeit auch in einem geringen Abstand zur Wand null ist, Blasen anlagern können. Dies ist deshalb plausibel, weil eine Blase in einer ruhenden Strömung nicht transportiert wird. Dass dies auch in dem Fall der Strömung durch die Zelle zutrifft, ist aus dem Vergleich zwischen Simulation und Experiment zu sehen. In der Realität kann man jedoch auch an anderen Stellen (wie an glatten Kanalwänden oder in Silikonschläuchen) Blasen sehen. Dies lässt darauf schließen, dass es auch andere Kriterien für die Blasenhaftung geben muss. Diese können mikroskopisch kleine Wandrauigkeiten sein. Es wird deshalb zusätzlich eine Simulation mit einer Blase vorgenommen und die Kräfte, die auf die Oberfläche der Blase wirken, werden dargestellt.

## 7.1 Evaluierung des Simulationstools

Die in diesem Unterkapitel beschriebenen Simulationen wurden mit dem Tool FloWorks der Firma Cosmos durchgeführt, welches vollständig in SolidWorks, einem 3D-Konstruktionsprogramm, integriert ist. Das Programm SolidWorks dient dabei zur Generierung der Geometrie und der grafischen Anzeige der Ergebnisse. Bei der Simulation handelt es sich um eine numerische Lösung nach der Finite-Volumen-Methode. Das Programm FloWorks kann dabei eine Reihe von Effekten berechnen: externe und interne Strömungen, stationäre und temporäre Strömungen, Strömungen in Randbereichen mit Rauigkeitseffekten, Strömungen in porösen Materialien, Strömungen von Nicht-Newton'schen und kompressiblen Flüssigkeiten, Mehrphasenströmungen (fest, flüssig) und Strömungen in Modellen mit bewegten Elementen [siehe COS06]. Die Generierung der finiten Elemente erfolgt automatisch, man hat jedoch die Möglichkeit, die Feinheit des Netzes in acht Stufen vorzugeben. Deshalb sind bei allen Simulationen die Anzahl der finiten Elemente und die Anzahl der benötigten Iterationen bis zur Konvergenz angegeben.

Bevor die verschiedenen Geometrien simuliert werden, soll anhand eines einfachen auch analytisch zu lösenden Problems die Eignung des Tools für Simulationen in diesem Größenmaßstab überprüft werden. Dazu wird das Strömungsprofil in einem Rohr mit dem Durchmesser von einem Millimeter und der Länge von 15 mm bei einer Fließgeschwindigkeit von 5 ml/min untersucht. Dies sind die gleichen Parameter, die bei der Simulation der Messzelle angesetzt werden.

Die analytische Lösung der Rohrströmung ist auch als Hagen-Poiseuille-Strömung bekannt. Hagen und Poiseuille bestimmten experimentell den Volumenstrom  $Q$  durch ein Rohr mit dem Radius  $R$  und der Länge  $l$  bei einem bestimmten Druckgefälle [Pra65, Spu87 und Str03].

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\pi R^4 (p_1 - p_2)}{8\eta l} \quad (20)$$

Das daraufhin benannte Hagen-Poiseuille'sche Gesetz lässt sich herleiten, indem man die Strömung in koaxiale zylinderförmige Volumenelemente teilt und die wirkende Druckkraft und die Reibungskraft gleichsetzt. Nach der Integration erhält man die Formel für die Fließgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Abstand  $r$  von der Rohrmitte.

$$v(r) = \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta l} (R^2 - r^2) \quad (21)$$

Als Ergebnis erhält man ein parabelförmiges Strömungsprofil über den Querschnitt des Rohres. Diese parabelförmige Rohrströmung wird simuliert und mit der analytischen Lösung verglichen. Der Vergleich ist in Abbildung 51 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die numerische und die analytische Lösung sehr gut übereinstimmen. Lediglich im Randbereich weicht die numerische Lösung etwas von der analytischen ab. Dies ist auf die Berechnung des Randbereiches zurückzuführen. FloWorks nutzt das Verfahren der „Modified-Wall-Function“, bei



dem die Randzelle analytisch berechnet wird, während man in den anderen Zellen den Finite-Volumen-Ansatz verfolgt [COS06]. Eine Verfeinerung der Zellen im Randbereich führt dazu, dass sich die Lösung der analytischen annähert. Damit steigt jedoch der Rechenaufwand.

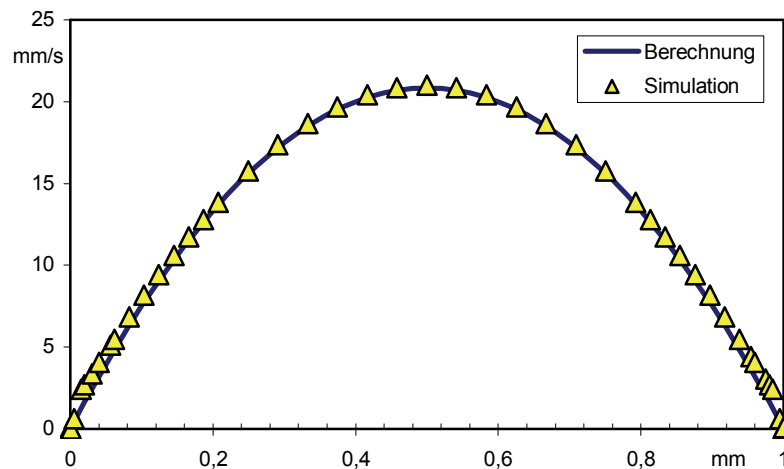


Abbildung 51: Vergleich einer Simulation der Rohrströmung mit der analytischen Lösung

Berechnungsgrundlage: Fließgeschwindigkeit 5 ml/min,  
Fluid Cells: 760552, Partial Cells: 130248, Iterations: 197

## 7.2 Simulation des Ausgangsdesigns

Zu Beginn soll eine Simulation des gefertigten und beobachteten Designs durchgeführt werden, um die Vermutung, dass das Anhaften der Blasen durch die geringe Strömungsgeschwindigkeit in den Randbereichen der Detektorzelle zustande kommt, zu überprüfen. Das in SolidWorks entworfene Modell ist in Abbildung 53 dargestellt. Der Größenmaßstab, die Leuchtdiode und die Fotodiode sowie der Lichtweg, der nicht durch Blasen gestört werden darf, sind eingezeichnet. In den weiteren Bildern sind diese nicht mehr enthalten. Das Modell der Zelle besteht aus einem 17 mm langen Einlaufweg zur Ausbildung des charakteristischen Strömungsprofils, der eigentlichen Messzelle und einem Auslauf. Die Abmessungen der Kanäle stimmen mit den Entwurfsdaten überein. Abweichungen vom rechteckigen Querschnitt, wie sie durch Kleberreste zustande kommen, und hohe Rauigkeiten durch Bohr- oder Fräskanten können jedoch nicht berücksichtigt werden. Es wird hier, wie bei numerischen Simulationen üblich, von einem optimal gefertigten Modell ausgegangen. Die Vernetzung des Modells erfolgt im Programm FloWorks weitgehend automatisch. Man kann den Grad der Feinheit des Netzes in acht Stufen vorgeben. Für die hier durchgeführten Simulationen wird immer Stufe 8, die feinste Vernetzung, genutzt. Die Anzahl der dabei generierten Zellen ist jeweils unter den Abbildungen der Simulationsergebnisse angegeben.

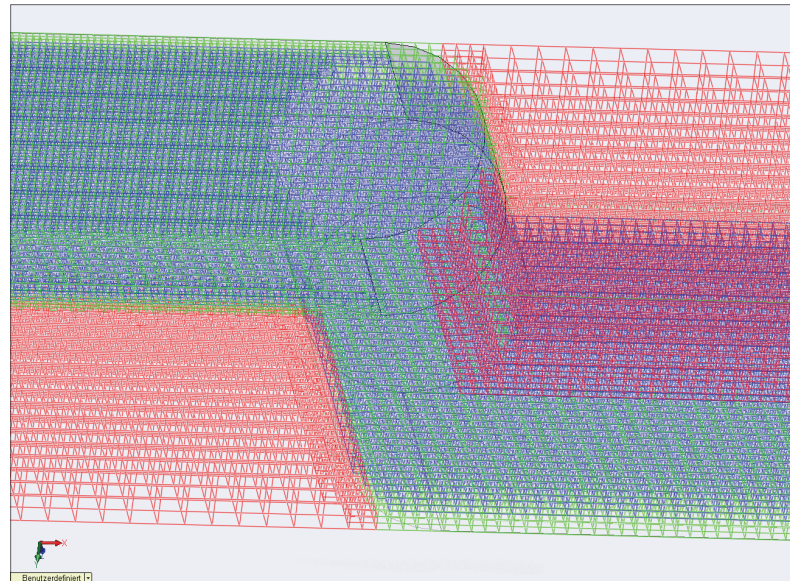


Abbildung 52: Automatisch vernetztes Modell der Messzelle

In Abbildung 52 ist das Resultat der automatischen Vernetzung des Ausgangsdesigns dargestellt. Rot sind Festkörperelemente, blau Flüssigkeitselemente und grün die Grenzelemente zwischen Festkörper und Flüssigkeiten gekennzeichnet. Man erkennt, dass der Durchmesser des Kanals von 1 mm mit 16 Zellen aufgelöst ist. Dies ist relativ wenig, wird aber aufgrund der erfolgreichen Evaluation des Programms unter gleichen Bedingungen als ausreichend angesehen. Die Grenzelemente bilden bei FloWorks eine Besonderheit. In diesen Zellen wird mit der so genannten Modified-Wall-Function die Berechnung analytisch durchgeführt. Dies führt laut Angaben des Herstellers dazu, dass der Randbereich nicht sehr fein aufgelöst werden muss. Man erkennt weiterhin, dass FloWorks nur rechteckige Elemente erzeugt. Für die Modellierung eines kreisförmigen Querschnittes und von Kurven ist dies nicht optimal. Die Evaluierung zeigt jedoch, dass man gute Ergebnisse erzielen kann (vgl. Kapitel 7.1). Nach der Erstellung der Geometrie und des Netzes müssen die Randbedingungen festgelegt werden. Es ist ein Flusseingang mit einem voll entwickeltem laminaren Strömungsprofil und einer Geschwindigkeit von 5 ml/min festgelegt. Diese Geschwindigkeit entspricht der Maximalgeschwindigkeit, die während eines Pumphubes in der Zelle herrscht. Der Ausgang ist als Öffnung mit Normaldruck mit einem Wert von 0,101325 MPa und einer Temperatur von 20,5 °C definiert. Alle Innenwände des Kanals sind per Einstellung der globalen Randbedingungen adiabatische Wände mit einer Wandrauigkeit von 10 µm. Das simulierte Fluid ist Wasser aus der im Programm enthaltenen Materialbibliothek. Es wird eine stationäre Strömung simuliert. Das Kriterium für die Konvergenz der Berechnung ist in diesen Simulationen der Mittelwert der Fließgeschwindigkeit im gesamten Modell. FloWorks bricht die Berechnung ab, wenn sich dieser Wert nur minimal ändert. Die Anzahl der dafür benötigten Iterationen sind unter den Abbildungen der Simulationen vermerkt. Die hier beschriebenen Parameter gelten für alle zur Messzelle durchgeführten Simulationen. Sie werden bei den einzelnen Modellen zu den optimierten Messzellen nicht mehr angegeben.

Als Erstes erfolgt die Simulation der vorhandenen Messzelle. Das Modell dazu ist in Abbildung 53 zusammen mit den Elementen des Detektors LED und Fotodiode dargestellt. Die Strömung kommt von links, geht nach unten und fließt rechts ab.

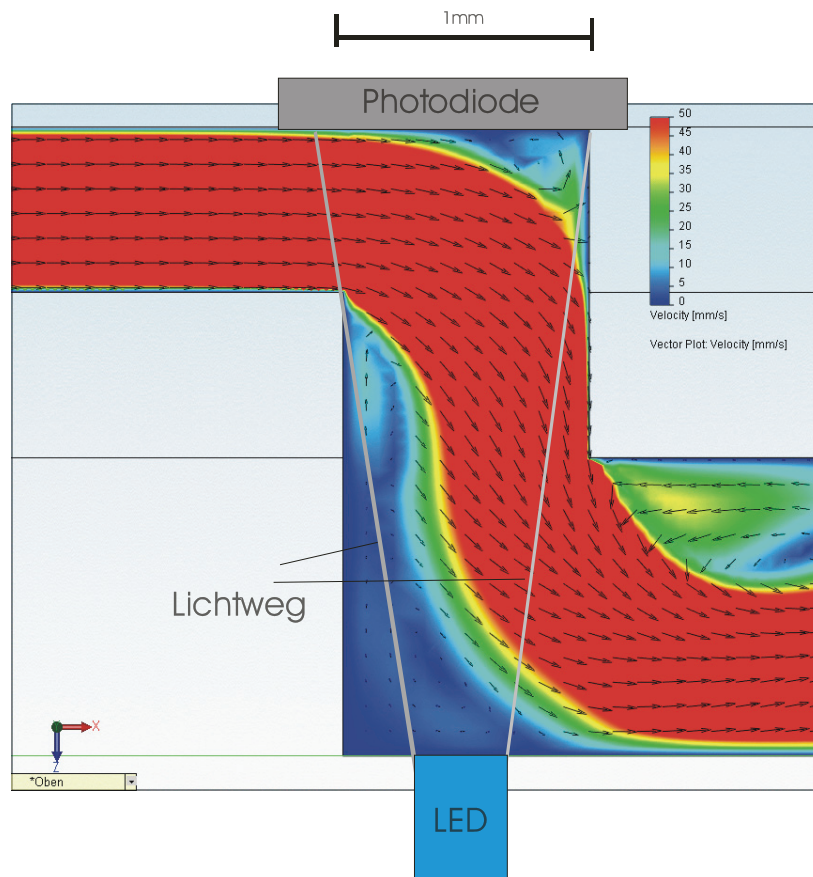


Abbildung 53: Simulation der Detektorzelle, Ausgangskonfiguration

Berechnungsgrundlage: Fließgeschwindigkeit 5ml/min,  
Fluid Cells: 153942, Partial Cells: 54490, Iterations: 124

Abbildung 53 stellt das Ergebnis der Simulation der Strömung in der Detektorzelle dar. Die Farbe kennzeichnet die Strömungsgeschwindigkeit, die Pfeile entsprechen der Strömungsrichtung. In der rechten oberen und in der linken unteren Ecke entstehen Bereiche mit einer langsameren Strömung. Dort bilden sich kleine zirkuläre Sekundärströmungen aus. Ein Vergleich mit Abbildung 50 ergibt, dass sich hauptsächlich in der rechten oberen Ecke Blasen sammeln. Aufgrund der Sekundärströmung könnte man annehmen, dass diese sich dort nicht halten können. Eine Simulation mit einer Blase in der oberen Ecke bei gleichen Parametern soll darüber Aufschluss geben.

Abbildung 54 zeigt die gleiche Konfiguration mit der gleichen Strömungsgeschwindigkeit. In der rechten oberen Ecke ist eine als fester Körper modellierte Blase mit 0,3 mm Durchmesser platziert. Die Blase verhält sich in etwa wie ein fester Körper, da das kleine Volumen bei den vorherrschenden Drücken nur wenig komprimiert wird. Man erkennt in der Simulation deutlich, dass die Strömung um die Blase herum sehr gering ist (blauer Bereich). Die Sekundärströmung kann sich dennoch ausbilden. Das Simulationstool gestattet es, die Kräfte, die



durch die Strömung auf die Blase wirken, zu berechnen. Der Vektor der Kraft ist durch den Pfeil dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Blase durch die Strömung fest in die Ecke gedrückt wird. Es ist nicht damit zu rechnen, dass sich die Blase dort wegbewegt. Somit konnte die oben geäußerte Annahme, dass sich die Blase aufgrund der Sekundärströmung nicht halten kann, nicht bestätigt werden.

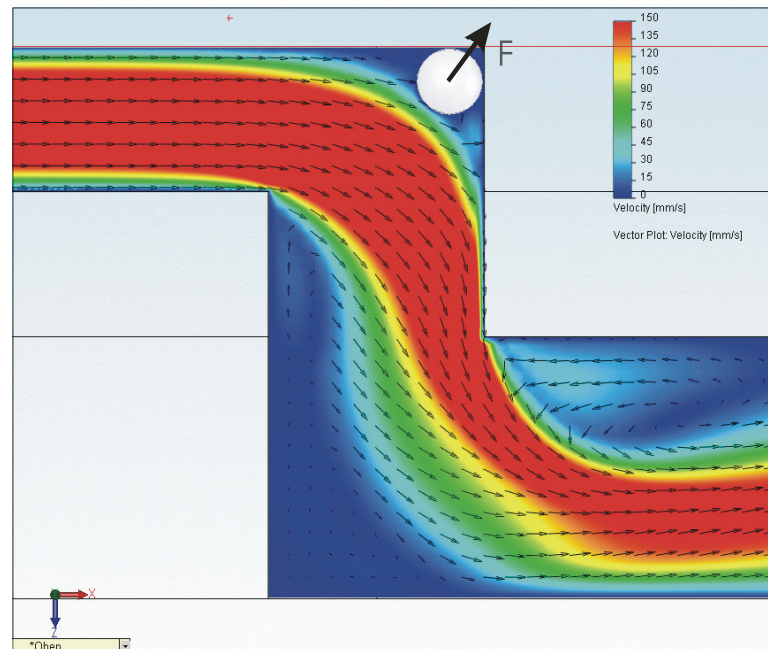


Abbildung 54: Simulation der Detektorzelle, Ausgangskonfiguration mit Blase

Berechnungsgrundlage: Fließgeschwindigkeit 5 ml/min,  
Fluid Cells: 158053, Partial Cells: 56673, Iterations: 126

### 7.3 Optimierung des Detektors

Aufgrund der Beobachtungen und der ersten Simulationen ist ersichtlich, dass Blasen im Detektor ein ernstes Problem darstellen. Die Lösung dieses Problems kann auf verschiedene Weise erfolgen. Als erstes könnte man mit blasenfreien Flüssigkeiten arbeiten. Dies ist aber im Feldeinsatz eines solchen Analysegerätes nicht praktikabel. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Vorschaltung einer Blasenfalle, die die Blasen vor dem Detektor nach außen abführt. Ein solches Element steht jedoch in der verwendeten Technologie nicht zur Verfügung und müsste erst entwickelt werden. Es wird angeregt, ein solches Bauteil im Rahmen einer weiterführenden Arbeit zu entwerfen. An dieser Stelle wird die Optimierung des Entwurfs der Detektorzelle genauer untersucht. Es gilt eine Anordnung zu finden, in der die Blasen von der Strömung mitgerissen werden und sich nicht festsetzen. Dabei sind die besonderen Gegebenheiten der Technologie zu beachten. Es wäre sicherlich ein guter Ansatz, den Teil der Detektorzelle, in dem die Strömung sehr langsam ist (blaue Bereiche in Abbildung 53),

mit einem festen, lichtdurchlässigen Stoff auszufüllen und somit eine dem Strömungsverlauf angepasste Geometrie zu erzeugen. In der verwendeten Technologie ist dies jedoch nicht möglich. Es werden im Folgenden verschiedene Varianten der Optimierung der Detektorzelle diskutiert.

#### *Optimierung 1: verringerter Lochdurchmesser*

Die erste Variante besteht darin, den Durchmesser des Loches in der Detektorzelle zu verringern und dadurch eine Sekundärströmung zu erzeugen, die eine in der Ecke befindliche Blase wegbewegt. Das Modell und das Simulationsergebnis mit einem Loch mit dem Durchmesser 0,6 mm sind in Abbildung 55 dargestellt.

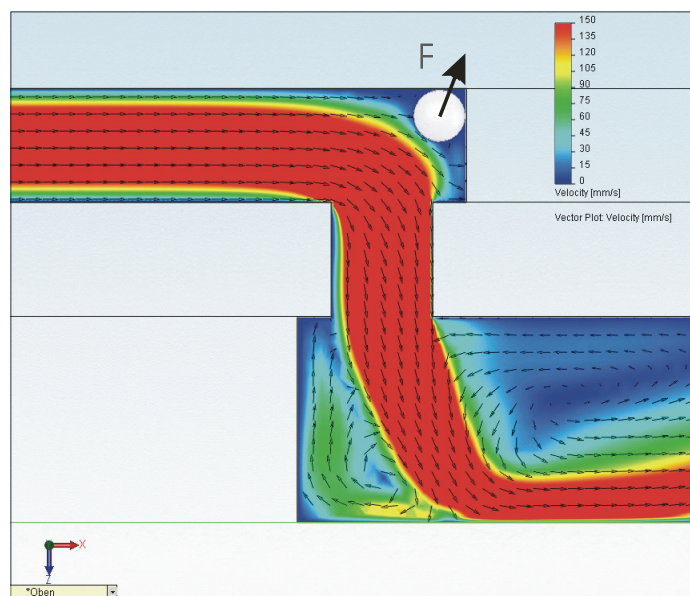


Abbildung 55: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: verringerter Lochdurchmesser

Berechnungsgrundlage: Fließgeschwindigkeit 5 ml/min,  
Fluid Cells: 149430, Partial Cells: 76970, Iterations: 172

Durch das kleinere Loch werden die Sekundärströmungen in der rechten oberen und linken unteren Ecke größer. Die resultierende Kraft auf die Blase zeigt jedoch weiterhin in die Ecke, wenngleich die Komponente, die die Blase nach rechts drückt, kleiner geworden ist. Die Blase würde aber von dort nicht wegbewegt werden. Auch wenn die Blase im ersten Moment nicht im Lichtweg ist, könnte sie dennoch wachsen und würde dann den Detektor beeinträchtigen. Dieses Design ist also nicht geeignet.

#### *Optimierung 2: Bypassdesign*

Eine andere Möglichkeit zur Vermeidung von Blasen in dem Detektor ist das Bypassdesign. Es wird hier versucht, durch zwei Bypässe die Bereiche, in denen die Strömung sehr klein ist und in denen auf Blasen keine Kraft ausgeübt werden würde, mit einer Strömung zu verse-

hen. Dazu werden links und rechts neben dem Hauptloch zwei Löcher mit dem Durchmesser von 0,6 mm angeordnet.

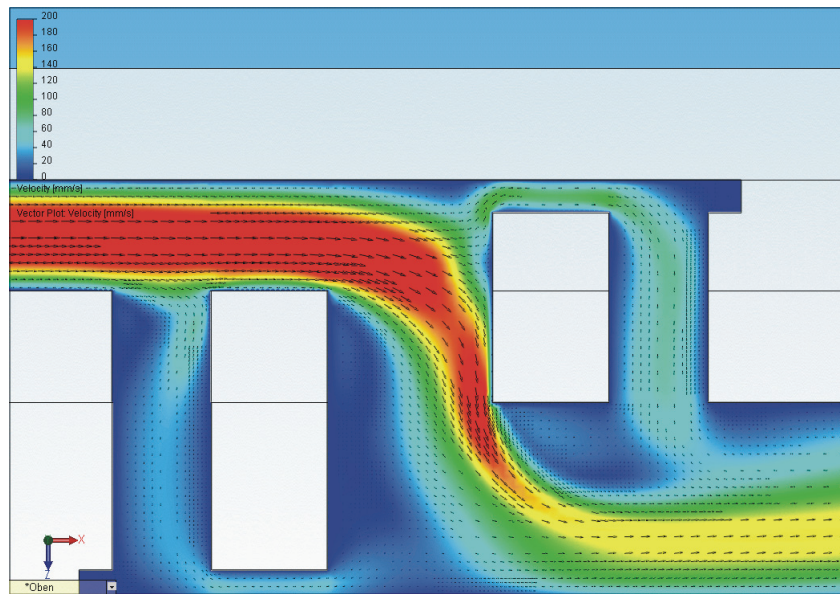


Abbildung 56: Simulation der Detektorzelle, Optimisierung: Bypassdesign

Berechnungsgrundlage: Fließgeschwindigkeit 5 ml/min,  
Fluid Cells: 179926, Partial Cells: 67241, Iterations: 131

In Abbildung 56 wird dieses Design und die Simulation der Strömungsverteilung dargestellt. Man erkennt, dass die Ecken des Detektors jetzt durchströmt werden. Sollte jedoch eine Blase entstehen, die größer als der Bypass ist, so würde sie diesen evtl. verstopfen, da die Oberflächenspannung so groß ist, dass die Blase sich durch den Druck der Flüssigkeit nicht mehr bewegt. Ein weiterer Nachteil ist, dass es mit diesem Design Flüssigkeit gibt, die nicht vom Detektor erfasst wird und somit nicht zum Messsignal beiträgt.

### *Optimierung 3: Splitdesigns*

Die dritte Variante, die hier betrachtet wird, teilt die Strömung auf und führt beide Teilströmungen direkt vor dem Durchgang durch die Messzelle wieder zusammen. Diese Designs, die die Strömung aufteilen, werden im Folgenden Splitdesigns genannt. Man lässt die Strömungen aufeinanderprallen. Damit erreicht man, dass vor dem Detektor kein Bereich mit stehender Flüssigkeit entsteht und die gesamte Flüssigkeit zum Messsignal beiträgt.



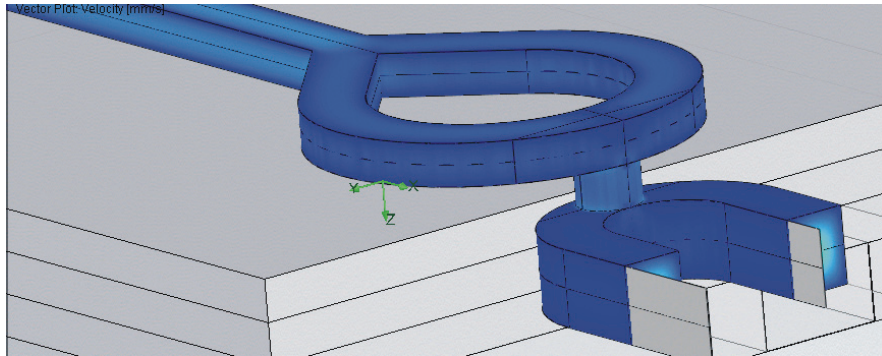


Abbildung 57: Geometrie des Splitdesigns

Abbildung 57 veranschaulicht die Geometrie des Splitdesigns. Der Strom kommt von links oben, wird aufgeteilt und fließt dann durch ein Loch. Auf der anderen Seite wird der Strom ebenfalls in zwei Richtungen abgeführt. Der Lichtweg der Detektorzelle geht von oben nach unten durch das Loch. Oben über dem Loch befindet sich die Fotodiode, unten die LED.

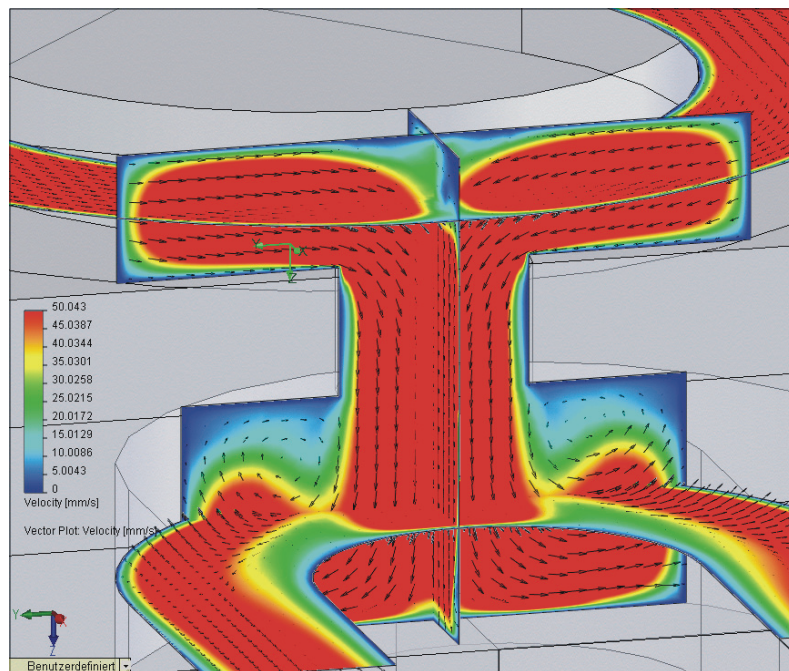


Abbildung 58: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Splitdesign

Berechnungsgrundlage: Fließgeschwindigkeit 5 ml/min,  
Fluid Cells: 181078, Partial Cells: 58890, Iterations: 141

In Abbildung 58 ist das Simulationsergebnis zu sehen. Man kann erkennen, dass sich durch den Detektor eine starke Strömung einstellt. Auch im Bereich direkt unter der Fotodiode, in dem die beiden Teilströmungen aufeinanderprallen, bildet sich eine Sekundärströmung aus. Blasen werden sich dort nicht festsetzen können. Lediglich ein Teilbereich, in dem die Strömungen aufeinandertreffen, ist als kritisch anzusehen. Es ist der Bereich direkt unter der Fotodiode in Abbildung 59 rechts oben im Bild. Die Strömungsgeschwindigkeit ist dort sehr gering. Eine Simulation mit einer Blase an dieser Stelle soll klären, ob es eine Kraft gibt, die eine Blase dort wegbewegen kann (siehe Abbildung 59 rechts). Man erkennt, dass der Vektor

der Kraft in die Ecke zeigt, d.h. die Blase würde durch die Strömung nicht vom Detektor wegbewegt werden. Diese Simulation wurde jedoch mit einer stationären Strömung durchgeführt. In der Realität handelt es sich um eine stark pulsierende Strömung. Außerdem geht diese Simulation, wie die meisten Simulationen, von optimalen Bedingungen aus. In der Realität wird sich die Strömung durch Fertigungstoleranzen nicht genau zu 50 % in die beiden Verzweigungen teilen, so dass man davon ausgehen kann, dass eine Blase sich nicht direkt unter dem Detektor halten kann. Ein Nachteil dieses Designs ist, dass der Kanal nicht in der ganzen Dicke einer Leiterplattenlage hergestellt werden kann, da das Mittelteil herausfallen würde.

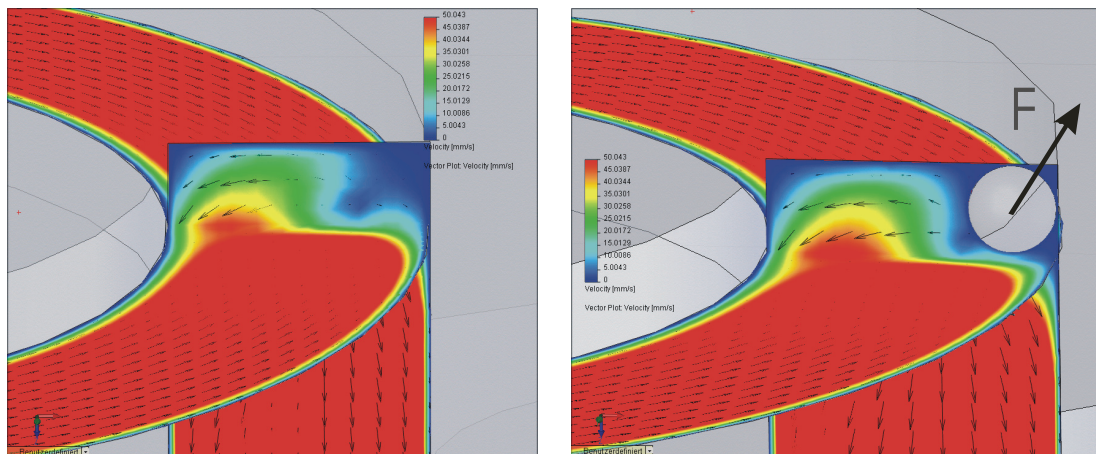


Abbildung 59: Splitdesign, kritischer Bereich, rechts mit Blase und resultierender Kraft

Ausgehend von der Simulation des Splitdesigns werden hier noch zwei weitere Varianten untersucht.

Dabei soll zuerst der Platzbedarf des Detektors verringert und die Kraft auf die Blase in der Ecke erhöht werden. Eine Verringerung des Platzbedarfes erreicht man, indem der Ausgang des Detektors nicht mehr gesplittet, sondern zurückgeführt wird. Dadurch erzielt man gleichzeitig eine bessere Durchströmung des unteren Bereiches. Das Fluid erfährt nun eine 180°-Umlenkung. Eine höhere Kraft auf die Blase in der Ecke kann man ausüben, wenn die Strömung in einem spitzen Winkel am Vereinigungspunkt zusammentrifft. In Abbildung 60 sind beide Veränderungen dargestellt.

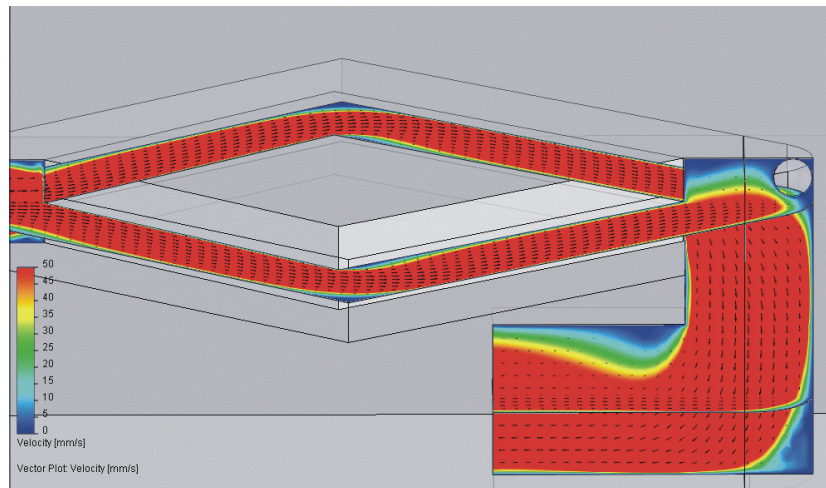


Abbildung 60: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Splitdesign mit spitzwinkligem Zulauf  
 Berechnungsgrundlage: Fließgeschwindigkeit 5 ml/min,  
 Fluid Cells: 160542, Partial Cells: 51896, Iterations: 134

Es ist gut zu erkennen, dass die Strömung im unteren Bereich der Detektorzelle stark ausgeprägt ist und sich nur ein kleiner Bereich mit einer langsameren Strömungsgeschwindigkeit herausbildet. Das Volumen des unteren Bereiches ist deutlich kleiner als das Volumen im ersten Entwurf des Splitdesigns.

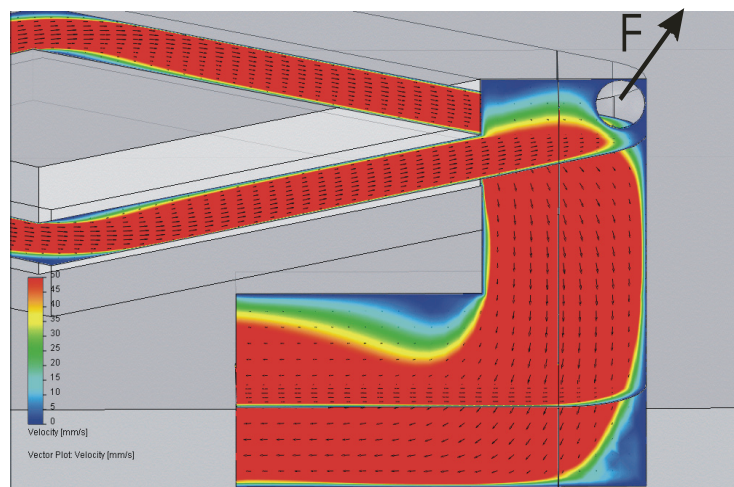


Abbildung 61: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Splitdesign mit spitzwinkligem Zulauf, Kraft auf Blase

In Abbildung 61 wird die gleiche Simulation aus Abbildung 60 dargestellt, es ist jedoch hier die Kraft, die auf die Blase wirkt, eingezeichnet. Man kann erkennen, dass die Blase stark nach rechts oben gedrückt wird. Da es sich hier um einen Knick im Kanal handelt, kann man davon ausgehen, dass sich eine Blase genau an dieser Stelle festsetzen wird. Deshalb wird eine weitere Simulation durchgeführt, in der zwei Teilströmungen direkt unter dem Detektor zusammenprallen. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 62 dargestellt. Man erkennt eine Kraft in die Ecke des Kanals, die dazu führen würde, dass die Blase dort festsetzen könnte. In der Realität handelt es sich jedoch um stark pulsierende Strömungen, so dass man davon ausgehen kann, dass sich direkt unter dem Detektor keine Blase halten kann. Der Zu-



sammenprall der beiden Strömungen wird Sekundärströmungen erzeugen, die das Festsetzen von Blasen in diesem Bereich unmöglich machen. Aufschluss darüber würde eine Simulation mit nichtstationären Strömungen geben. Diese wird innerhalb dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt, da der Rechenaufwand dafür sehr groß wäre und solche Aspekte wie Fertigungstoleranzen und kleine Unsymmetrien, die ganz stark zur Ausformung von Sekundärströmungen beitragen, nicht berücksichtigt werden können.

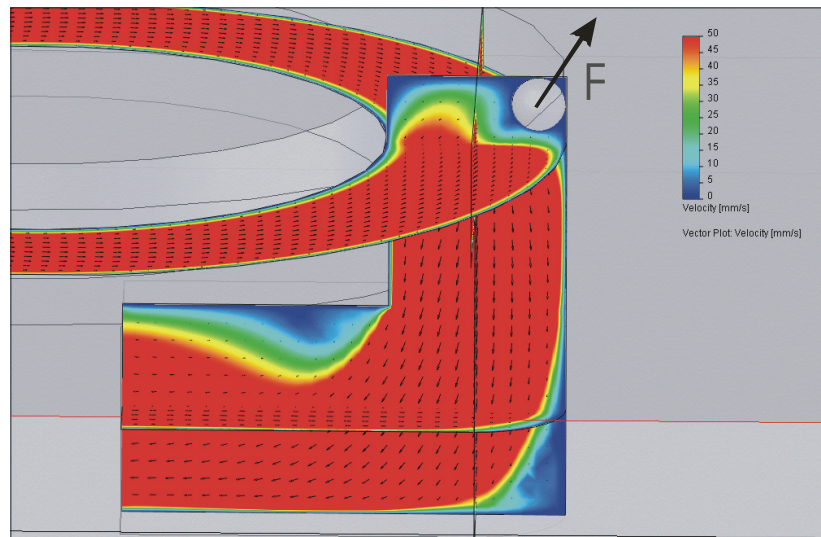


Abbildung 62: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Splitdesign mit rundem Zulauf

Berechnungsgrundlage: Fließgeschwindigkeit 5 ml/min,  
Fluid Cells: 180128, Partial Cells: 54558, Iterations: 138

### *Optimierung 3: Design mit Strömungsumlenkung*

Die hier simulierten Splitdesigns haben den Nachteil, dass sie eine große Leiterplattenfläche benötigen. Als Nächstes wird ein Entwurf untersucht, der eine kleine Messzelle aufweist, der einfach zu fertigen ist und eine Möglichkeit bietet, die Blasen vorher zu extrahieren bzw. vor der Messzelle aufzuhalten. Dazu wird von einem flachen Kanal (210  $\mu\text{m}$  Höhe, 1 mm Breite) als Einlauf ausgegangen. Kurz vor der Zelle verringert sich die Höhe des Kanals auf 105  $\mu\text{m}$ . Dadurch erhält man eine Beschleunigung der Strömung. Die Vorderkante der Beschleunigung kann große Blasen abhalten. Vor und in dieser Beschleunigungsstrecke wird eine erhöhte Druckdifferenz aufgebaut. Fertigt man eine Begrenzung dieser Beschleunigungsstrecke als gasdurchlässige Membran, würde man hier die Gasblasen nach außen bringen können. Nach der Beschleunigungsstrecke wird ein zylinderförmiges Hindernis in die Strömung gebracht. Dieses führt zu einer 90°-Ablenkung der Strömung und sorgt zusammen mit der erhöhten Strömungsgeschwindigkeit dafür, dass der Bereich der Messzelle sehr gut durchströmt wird. Als Strömungshindernis kann ein Lichtwellenleiter (LWL) mit dem Durchmesser von 1 mm dienen. Dies vereinfacht gleichzeitig die Lichteinkopplung in die Messzelle.

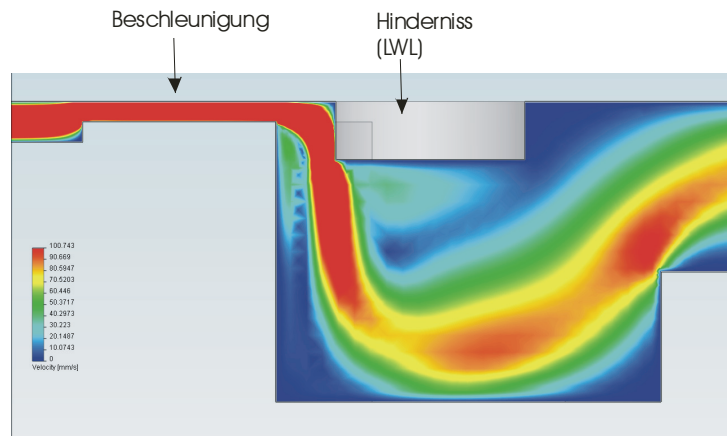


Abbildung 63: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Strömungsablenkung

Berechnungsgrundlage: Fließgeschwindigkeit 2 ml/min,  
Fluid Cells: 1055992, Partial Cells: 244719, Iterations: 224

Abbildung 63 zeigt das Simulationsergebnis der beschriebenen Zelle. In Abbildung 64 sind die Flowtrajektorien dargestellt. Man erkennt deutlich, dass sich im Bereich unter dem Hindernis Sekundärströmungen ausbilden. Diese sorgen dafür, dass der durchstrahlte Bereich immer gut durchmischt ist. Selbst in der linken unteren Ecke bilden sich solche Strömungen aus und können das Anlagern von Blasen erschweren.

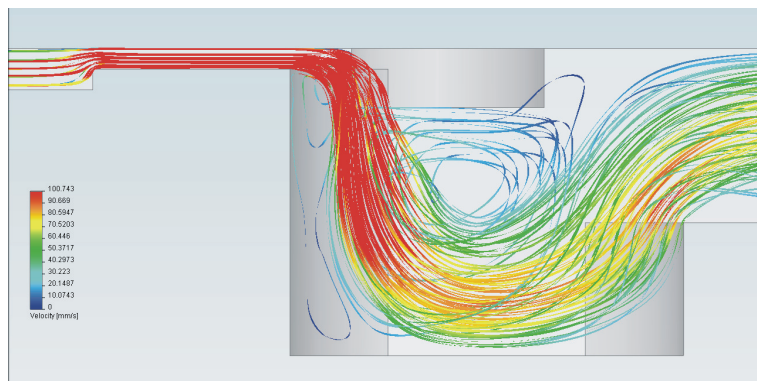


Abbildung 64: Simulation der Detektorzelle, Optimierung: Strömungsablenkung, Flowtrajektorien

Dieses Design hat den Vorteil, dass es einfach und Platz sparend in der Technologie hergestellt werden kann. Wird das Hindernis weiter in die Zelle geschoben, findet eine stärkere Ablenkung der Strömung statt. Mit diesem Parameter kann man in der Praxis leicht experimentieren. Die Integration einer Blasenfalle wäre in diesem Design ebenfalls einfach und Platz sparend möglich.



## 7.4 Schlussfolgerungen für den Detektor

Dieses Kapitel hat mit Hilfe von numerischen Simulationen der Strömung im Detektor der Mikro-FIA eine Optimierung des Strömungsverlaufes mit Hinblick auf die Blasenhaftung im Detektor aufgezeigt. Blasen im Detektor stellen ein ernsthaftes Problem dar, da sie die Messdaten verfälschen und nicht mit den integrierten Pumpen zu entfernen sind. Das für die Simulationen benutzte Programm FloWorks ist ein in SolidWorks integriertes Fluid-Simulationstool. Die Berechnung der Hagen-Poiseuille-Strömung in einem Rohr des gleichen Durchmessers wie der Kanal des Detektors wird als Evaluierung der eigentlichen Berechnung vorangestellt. Die Berechnungen des Modells der Detektorzelle, welches mit der beobachteten Zelle übereinstimmt, zeigen, dass sich in den Ecken der Strömungsumlenkung Bereiche mit geringer Strömungsgeschwindigkeit befinden. In diesen Bereichen lagern sich auch in der Realität bevorzugt Blasen an. Auf der Basis dieser Erkenntnis werden in diesem Kapitel als Optimierungsmöglichkeiten ein Bypassdesign, eine Reihe von Splitdesigns und eine Variante mit Strömungsablenkung betrachtet. Das Einfügen einer Blase in das Simulationsmodell ermöglicht die Darstellung der resultierenden Kräfte, die durch die Strömung wirken und erlaubt eine Schlussfolgerung, ob sich die Blase an der Stelle halten kann.

Die hier dargestellten Ergebnisse zeigen, dass das Bypassdesign (Abbildung 56) eine Lösungsmöglichkeit darstellt, die in der fluidischen Leiterplattentechnologie einfach zu fertigen ist. Diese Variante hat jedoch den Nachteil, dass sich Blasen, die größer als der Bypass sind, ebenfalls festsetzen können und dass nicht die gesamte Flüssigkeit den Detektor durchfließt und somit zum Messsignal beitragen kann.

Die Splitdesigns (Abbildung 57 bis Abbildung 62) werden aufgrund der Prallströmung unter dem Detektor den Blasen nur eine geringe Chance bieten, sich dort festzusetzen. Aufgrund der pulsierenden Strömung und aufgrund von Unsymmetrien, die nicht simuliert werden konnten, würde das Verhalten besser als in der Simulation sein. Das Splitdesign mit 180°-Umlenkung (Abbildung 62) ist von dieser Art der Entwürfe das am besten geeignete, da der Platzbedarf geringer als bei den anderen Splitdesigns ist und der Bereich über der LED gut durchströmt wird. Die Splitdesigns haben den Nachteil, dass sie relativ viel Platz benötigen, da der Kanal aufgespaltet wird.

Ein Optimum stellt das Design mit Strömungsumlenkung (Abbildung 63) dar. Es ist Platz sparend und einfach zu fertigen. Es bietet darüber hinaus die Möglichkeit, eine Blasenfalle vor der Detektorzelle zu integrieren.

In weiterführenden Arbeiten könnte man die hier empfohlenen Designs aufbauen und die Simulationsergebnisse evaluieren.

Die in diesem Kapitel durchgeführten numerischen Berechnungen sind die ersten Simulationen des Fluids in der fluidischen Leiterplattentechnologie. In den vorangegangenen Arbeiten wurde bei Optimierungen der Fluidik immer auf das Verfahren Trial-and-Error gesetzt. Dies

ist in der fluidischen Leiterplattentechnologie durchaus möglich, da die Kosten gering und die Zykluszeiten kurz sind. Die Lösung des hier vorgefundenen Problems der Blasenhaftung setzt jedoch eine fundierte Kenntnis der Strömung in den Kanälen voraus. Eine solche könnte man nur durch aufwendige Messverfahren (wie z.B. der 3D-Partikel-Image-Velocimetry) erlangen. Im vorliegenden Fall der Messzelle ist dies jedoch nicht möglich, da kein optischer Zugang zur Strömung gewährleistet ist. Der Lösungsansatz der Nutzung der numerischen Simulation stellt eine neue Qualität in der Leiterplattenfluidik dar.

## 8 Simulation der Mischungsvorgänge im Reaktionskanal

Der Reaktionskanal ist für die Mikro-FIA von besonderer Bedeutung. In ihm erfolgt die Durchmischung von Reagenz und Probe und hier findet die chemische Detektionsreaktion statt. Im untersuchten Fall entsteht das tiefrote Eisenthiocyanat. Die chemische Reaktion muss bis zum Detektor komplett abgeschlossen sein. Der zu detektierenden Stoff muss vollständig umgesetzt werden können. Dies ist nicht der Fall, wenn der Stoff keine Reaktionspartner findet, d.h. zum einen, dass das Reagenz im Überschuss eingesetzt werden muss, zum anderen jedoch auch, dass eine sehr gute Durchmischung zwischen Reagenz und Probe stattfinden muss. Dafür sind in konventionellen Anlagen verschiedene Lösungen bekannt. So werden Schläuche mit einem Innendurchmesser von 0,5 bis 1,0 mm aufgerollt oder sogar verknotet. Die vorliegende FIA ist mit einem schlangenförmigen Mischer mit rechteckigem Kanalquerschnitt ausgestattet, welcher aufeinanderfolgende 180°-Richtungsumlenkungen besitzt. In Kapitel 6.1.3 wurde festgestellt, dass dieser Kanal in Verbindung mit den verwendeten Mikropumpen eine unerwartet effiziente Mischung aufweist. So werden für konventionelle Anlagen mit einer ähnlichen Reaktion Reaktionsstrecken von 50 cm Länge vorgeschlagen. In der Mikro-FIA ist der Kanal jedoch nur 87 mm lang. Die Begründung für diese sehr effiziente Durchmischung soll in diesem Kapitel mit Hilfe von Strömungssimulationen gefunden werden.

### 8.1 Grundlagen der Mischung in einem schlangenförmigen Kanal

Der erste Entwurf der Reaktionstrecke besteht aus einem schlangenförmigen Kanal mit 54 180°-Richtungsumlenkungen, der die restliche zur Verfügung stehende Fläche des Standardnutzens einnimmt, damit die Kanallänge so groß wie möglich ist (vgl. Kapitel 6.1.3 und [Ibe04]). In Abbildung 67 ist diese Reaktionsstrecke bei Mischversuchen dargestellt. In 180°-Strömungsumlenkungen kommt es zu einem typischen Strömungsverlauf, der als Strömung in einem Rohrkrümmer bekannt ist. Strömt eine Flüssigkeit durch eine gekrümmte Rohrleitung, wird die Kernströmung durch die höhere Geschwindigkeit (siehe Abbildung 65 a)) bestrebt sein, weiter geradeaus zu strömen (Fliehkraft). Entlang der Krümmeraußenseite steigt der Druck (siehe Abbildung 65 b)). Im Scheitelpunkt erreicht er das Maximum. An der Innenseite fällt der Druck.

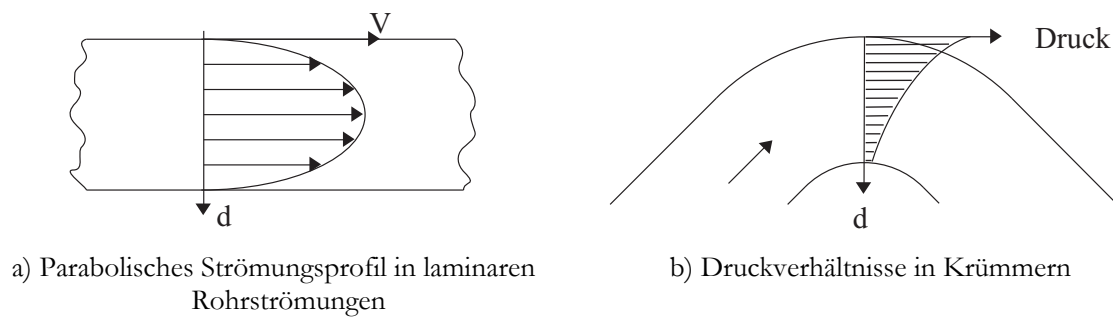


Abbildung 65: Strömungsprofil und Druckverhältnisse in Rohren [Ibe04]

Die Flüssigkeit aus der Mitte des Rohrquerschnittes strömt nach außen und wegen der Verdrängungswirkung und des Druckgefälles wieder nach innen zurück. Der Hauptströmung überlagern sich Sekundärströmungen in Form eines Doppelwirbels (siehe Abbildung 66 sowie [OPB95 und Sig96]). Diese Strömung ist ein konvektiver Beitrag zur Durchmischung und sollte diese positiv beeinflussen.

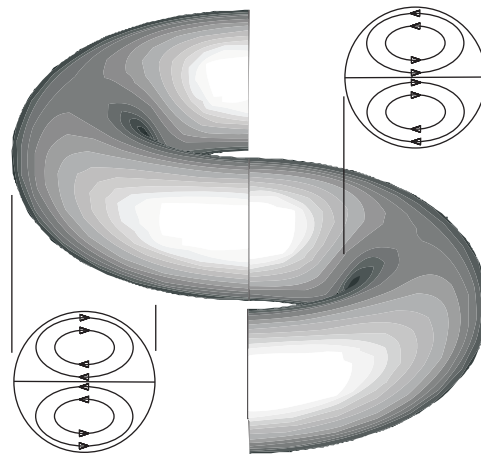
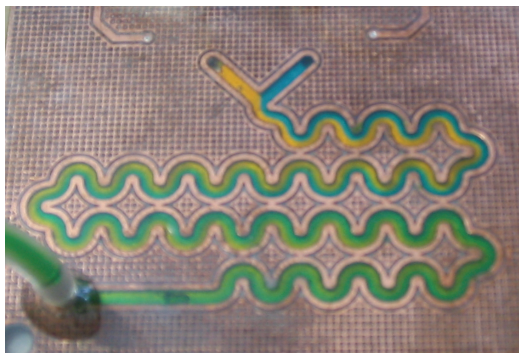
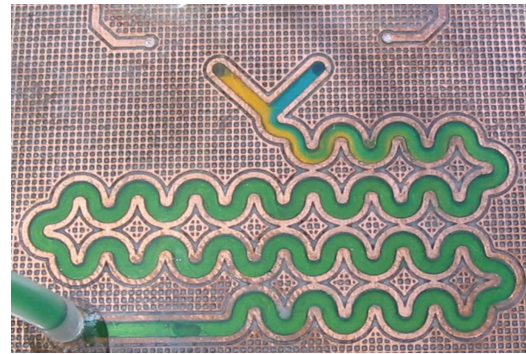


Abbildung 66: Sekundärströmungen in Scheitelpunkten [Ibe04]

Beobachten müsste man dieses Phänomen durch die Verlagerung der Grenzschicht zwischen den zu mischenden Flüssigkeiten zur Kurvenaußenseite. Die Experimente mit dem ersten Prototyp, die diesen Effekt untersuchen, sind im Folgenden beschrieben.



a) Betrieb mit zwei Spritzenpumpen jeweils  
0,2 ml/min



b) Betrieb mit zwei Mikropumpen jeweils  
0,2 ml/min

Abbildung 67: Mischversuch

In Abbildung 67 werden zwei Mischversuche dargestellt. In beiden Versuchen wird mit pigmentfreier Druckertinte gefärbtes Wasser verwendet. Die Durchmischung wird optisch bewertet. Es wird an den beiden Eingängen (oben im Bild) ein Fluss mit der Geschwindigkeit von je 0,2 ml/min eingespeist. Im Teilbild a) wird mittels einer Spritzenpumpe die Flüssigkeit mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit zugeführt. Im Teilbild b) werden die im System integrierten Mikropumpen verwendet. Diese arbeiten stark pulsierend. Sie werden im Tastverhältnis 1 : 10 betrieben, d.h. 100 ms als Aufheizphase und 900 ms Abkühlphase. Das bedeutet, dass in den ersten 100 ms der gesamte Fluss realisiert wird, der Spitzenfluss also ca. 10-mal größer ist als der durchschnittliche Fluss. Man kann bei der Nutzung der Spritzenpumpen beobachten, dass bis zum Ende des Kanals keine komplette Durchmischung stattfindet. Die Verlagerung der Flüssigkeitsgrenze zur Außenseite ist nicht zu beobachten. Das liegt einerseits daran, dass die Fließgeschwindigkeit nicht hoch genug ist, um diesen Effekt zu erzielen, und andererseits an den veränderten Eigenschaften von Flüssigkeiten im Mikrobereich. In diesem Bereich treten Effekte wie Gravitation und Fliehkräfte in den Hintergrund und der Einfluss der intermolekularen Kräfte (Adhäsion und Kohäsion) nimmt zu [vgl. Pag01].

Beim Betrieb mit den Spritzenpumpen kann die Durchmischung nur durch Diffusion erfolgen. Die oben genannten Effekte der Sekundärströmungen können nicht beobachtet werden. Es lässt sich analytisch einfach überprüfen, dass eine Durchmischung in diesem Kanal durch Diffusion nicht zustande kommen kann.

$$\tau_{Diff} = \frac{s^2}{D} \quad (22)$$

Mittels Gleichung (22) lässt sich die Diffusionszeitkonstante  $\tau_{Diff}$  aus dem Diffusionsweg  $s$  und der Diffusionskonstante  $D$  errechnen [siehe Str03]. Als Diffusionskonstante wird der Wert von  $2,62 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  für die Selbstdiffusion von Wasser angenommen. Der Diffusionsweg ist die Hälfte der Breite des für diesen Versuch hergestellten Kanals und somit 0,6 mm lang. Daraus ergibt sich eine Diffusionszeit von 137 s. Beide Spritzenpumpen liefern

0,2 ml/min, der Kanalquerschnitt beträgt  $0,804 \text{ mm}^2$  und die Kanallänge 21,5 cm. Somit verweilt die Flüssigkeit nur 25,8 s im Kanal. Eine vollständige Durchmischung ist aufgrund der Diffusion nicht zu erwarten.

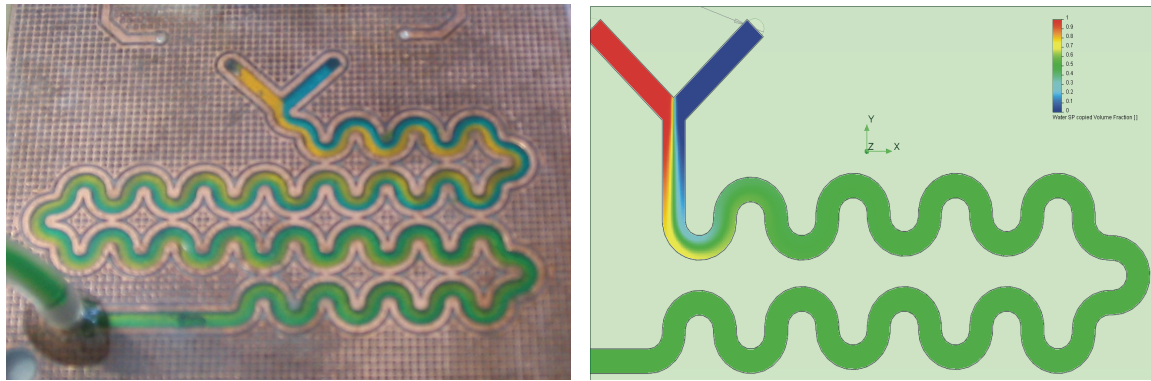
Bei der Verwendung der Mikropumpen hingegen ist die Durchmischung bereits nach zehn Richtungswechseln abgeschlossen. Das ist auf die pulsierend arbeitenden Pumpen zurückzuführen. Empirisch konnte ermittelt werden, dass die Mischung am schnellsten ist, wenn beide Pumpen mit einer Phasenverschiebung von  $\frac{1}{4}$ -Periode betrieben werden. Es wird vermutet, dass sich in den Strömungspeaks die erwarteten Sekundärströmungen ausbilden und durch das abwechselnde Pumpen weitere Sekundärströmungen erzeugt werden, die den Mischvorgang positiv beeinflussen. Um dies zu untersuchen, soll eine Simulation mit Cosmos FlowWorks durchgeführt werden.

## 8.2 Evaluierung des Simulationstools für Mischvorgänge

Bevor die Simulation des pulsierenden Flusses und damit die Suche nach der Ursache für den sehr effektiven Mischvorgang durchgeführt wird, soll durch eine Simulation mit konstantem Fluss die Eignung des Simulationstools für diese Art Simulation unter Beweis gestellt werden. Die Evaluierung soll durch einen Vergleich zwischen Experiment und numerischer Lösung durchgeführt werden. Dafür wird ein SolidWorks-Modell mit einem Kanal von 87 mm Länge und einem rechteckigen Querschnitt mit  $1 \text{ mm} \cdot 0,67 \text{ mm}$  und eine Y-Vereinigungsstelle verwendet. Die Enden der Y-Vereinigungsstelle sind als Flussquellen mit jeweils einem Fluss von 0,2 ml/min definiert. Das Ende des Kanals ist als Ausgang mit Normaldruck (0,101325 MPa) festgelegt. Die Netzgenerierung erfolgt automatisch auf der feinsten Stufe (8). Beide simulierten Fluide sind Wasser. Zur Unterscheidung werden sie unterschiedlich benannt. In Abbildung 68 wird der Vergleich zwischen Simulation und Experiment dargestellt. In Teilbild a) findet man das Versuchsergebnis, in Teilbild b) ist das Ergebnis der Simulation zu sehen. Man erkennt, dass hier eine deutliche Diskrepanz vorliegt. Während in der Simulation die Mischung sehr schnell abgeschlossen ist, ist im Versuch bis zum Ausgang keine vollständige Durchmischung zu erkennen. Das Simulationsergebnis ist also sehr kritisch zu betrachten.

Die Ursache für die frappierende Diskrepanz zwischen Simulation und Experiment ist ein Fehler im Simulationsprogramm. Dies konnte aufgrund einer Reihe von Tests mit verschiedenen Randbedingungen, Gittergrößen, Konvergenzkriterien und einer sehr großen Anzahl an Iterationen (ca. 7000) festgestellt werden. Es wird vermutet, dass die im Programm verwendete Diffusionskonstante falsch ist. Diese kann nicht eingegeben werden, sondern wird intern aus anderen Materialparametern berechnet.





a) Betrieb mit zwei Spritzenpumpen jeweils 0,2 ml/min

b) Ausgangssimulation 0,2 ml/min (185 Iterationen, 789388 Zellen)

Abbildung 68: Vergleich Experiment – Simulation

Die Überprüfung dieser Hypothese erfolgt durch die Simulation eines Modells, welches nur die Diffusion berechnet. Als Vergleich dient die analytischen Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes (vgl. Gleichung (24)). Dieses Modell besteht aus einem 20 mm langen Kanal mit quadratischem Querschnitt ( $2,5 \text{ mm} \cdot 2,5 \text{ mm}$ ), der bis zur Hälfte mit Wasser und zur anderen Hälfte ebenfalls mit Wasser (anderer Materialname) gefüllt ist. Ein Druckunterschied wird nicht simuliert, sondern nur die Diffusion.

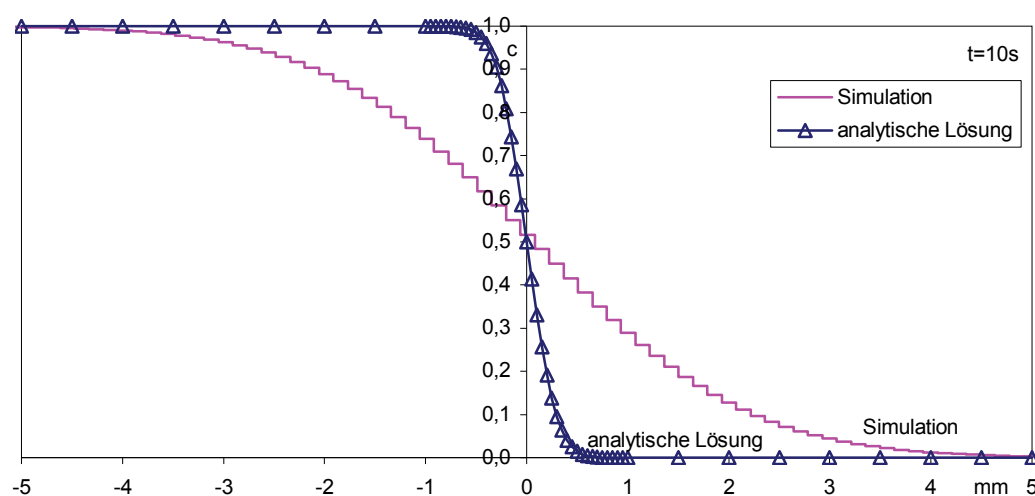


Abbildung 69: Vergleich zwischen Simulation und analytischer Lösung des Diffusionsversuches

Abbildung 69 stellt den Konzentrationsverlauf in der Nähe der Trennstelle der beiden Flüssigkeiten nach einer Zeit von 10 s dar. Zum Vergleich wird die analytische Lösung dieses Problems mit dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Simulation eine weitaus schnellere Diffusion errechnet hat. Als analytische Berechnung wird die Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes für den Fall eines endlosen Systems herangezogen. Dies ist in diesem Fall gültig, da die Diffusion das Ende des Kanals nicht erreicht hat.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (23)$$

Gleichung (23) beschreibt das zweite Fick'sche Gesetz für den eindimensionalen Fall mit konstanter Diffusionskonstante  $D$ .

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (24)$$

Gleichung (24) beinhaltet die Lösung des zweiten Fick'schen Gesetzes für ein unendliches System mit folgenden Anfangsbedingungen (siehe [Jo57]):

$$\left. \begin{array}{ll} c = c_0 & \text{für } x < 0 \\ c = 0 & \text{für } x > 0 \end{array} \right\} \quad \text{für } t = 0$$

Dabei sind  $c$  die Konzentration,  $c_0$  die Anfangskonzentration,  $D$  die Diffusionskonstante,  $x$  die Wegkoordinate und  $t$  die Zeit.

Die Lösung der Gleichung (24) wird in Abbildung 69 und Abbildung 70 als analytische Lösung zum Vergleich herangezogen.

Mit diesen Ergebnissen konfrontiert, erarbeitete der Hersteller des Programms einen Workaround. Dafür muss in den Materialparametern ein neuer Wert für die Wärmeleitfähigkeit eingegeben werden, da aus diesem die Diffusionskonstante berechnet wird. Dieser Wert beträgt 0,0111 W/(m · K) [SW06]. Dies stellt natürlich nur einen Workaround dar, da nun Diffusion und Wärmeleitprobleme nicht gleichzeitig korrekt berechnet werden können. Dies ist aber im vorliegenden Fall keine Einschränkung. Das vorgeschlagene Verfahren funktioniert bei geraden Kanälen sehr gut.

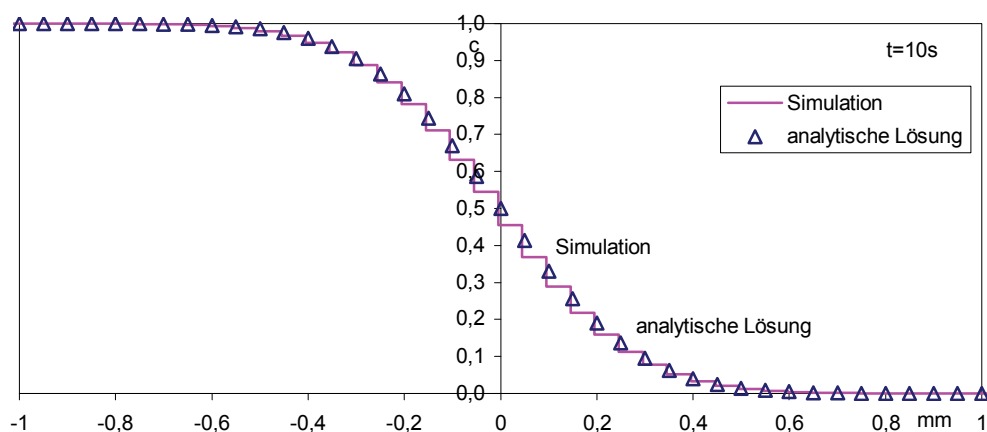


Abbildung 70: Vergleich zwischen Simulation und analytischer Lösung des Diffusionsversuches (Workaround angewendet)

Abbildung 70 stellt die Ergebnisse einer erneuten Simulation mit den veränderten Parametern für die Wärmeleitfähigkeit dar. Es ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen numerischer



und analytischer Lösung zu erkennen. Man kann also davon ausgehen, dass nun die Diffusion richtig berechnet wird.

Die Berechnung der Diffusions- und Strömungseffekte im schlangenförmigen Kanal zeigt bei automatischer Netzgenerierung in feinsten Stufe (8) und für den zweidimensionalen Fall keine Übereinstimmung mit dem Experiment. Grund dafür ist, dass der Kanal nicht fein genug aufgelöst wird und das generierte Netz nur aus Rechtecken besteht. Kurvige Kanäle werden nicht durch dreieckige Elemente angenähert. Dies ist eindeutig als Nachteil des Simulationsprogramms anzusehen. Erst nachdem manuell das Netz so fein eingestellt ist, dass der Kanal von 1 mm Breite in 37 Zellen unterteilt wird, kann man dem experimentellen Ergebnis nahe kommen.

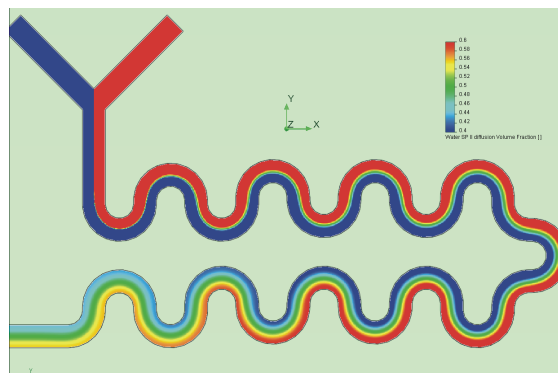


Abbildung 71: Simulation mit Diffusionsworkaround und extrem hoher Zellenanzahl (500 Iterationen, 472056 Zellen, 2D-Simulation der Strömung und Diffusion)

Abbildung 71 stellt das Ergebnis der Simulation nach 500 Iterationen dar. Man erkennt deutlich, dass eine vollständige Durchmischung nicht zustande kommt. Dies stimmt mit den Beobachtungen aus dem Experiment überein. Die Skala wird zur Verdeutlichung etwas gespreizt dargestellt und zeigt nur den Bereich zwischen dem Konzentrationswert 0,4 bis 0,6 an.

In einer weiteren Berechnung sollte herausgefunden werden, nach wie vielen Iterationen die Berechnung konvergiert. Eine Berechnung von bis zu 5000 Iterationen soll darüber Aufschluss geben. Die Konzentration der einen Flüssigkeit am Ausgang des Mischers nach den einzelnen Iterationen ist in Abbildung 72 dargestellt.

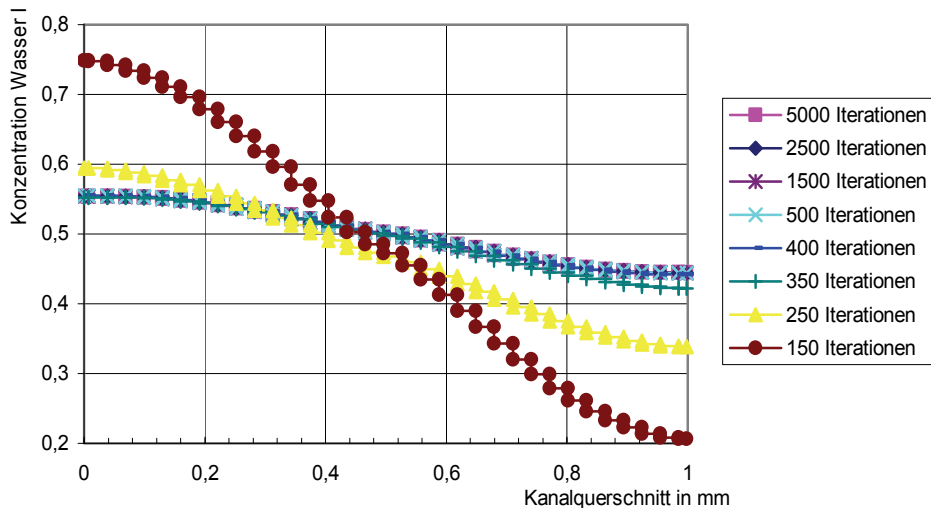


Abbildung 72: Konzentration der Flüssigkeit Wasser I am Ausgang des Reaktionskanals nach verschiedenen Iterationen

Erst nach 400 Iterationen konvergiert das Ergebnis. Dies ist dadurch erkennbar, dass die Kurven in Abbildung 72 ab der 400. Iteration übereinander liegen. Einen Anhaltspunkt für die Konvergenz der Berechnung bietet auch der Goal-Plot des Simulationsprogramms. Der Goal-Plot zeigt die Änderungen der als Berechnungsziele (Goals) ausgewählten Parameter. Die Goals sind die Konzentrationen beider Stoffe im gesamten Kanal. Ist die Änderung von einer auf die nächste Berechnungsiteration klein genug, kann man davon ausgehen, dass die Berechnung konvergiert. Dieses Verfahren wird für die automatische Konvergenzkontrolle angewendet. Man kann ein solches Konvergenzkriterium auch vorgeben. Auch der Graph in Abbildung 73 zeigt, dass das Ergebnis erst ab der 400. Iteration konvergiert.

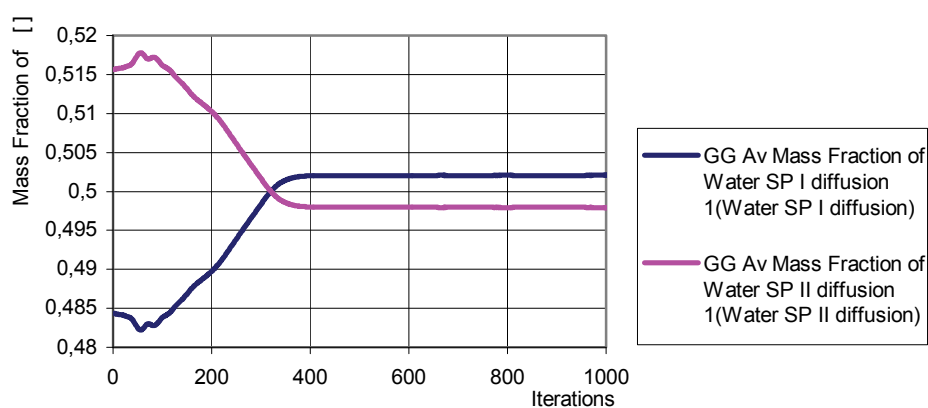


Abbildung 73: Goalplot für die Reaktionskanalberechnung

Die durchgeführten Simulationen zeigen, dass die Ergebnisse von numerischen Verfahren kritisch zu bewerten und zu überprüfen sind. Erst durch einen Workaround wegen falscher Materialparameter und nach der manuellen Verfeinerung des Netzes konnte eine Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden.

### 8.3 Mischsimulation mit pulsierenden Pumpen

Nachdem eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation für die Mischung mit konstantem Flow erzielt werden konnte, soll nun das Mischverhalten mit den pulsierend arbeitenden Pumpen simuliert werden, um das eigentliche Ziel der geplanten Simulation zu verfolgen, nämlich die Ursache für die effiziente Mischung zu untersuchen. Dazu wird das bereits erstellte Modell des Kanals mit 87 mm Länge und  $1\text{ mm} \cdot 0,67\text{ mm}$  Querschnitt verwendet. Es muss nun jedoch eine dreidimensionale Simulation durchgeführt werden, da sich die zu erwartenden Strömungseffekte auch in der Z-Richtung ausbreiten werden. Durch die pulsierenden Pumpen ist eine temporäre Simulation erforderlich. In Abbildung 74 ist die simulierte Pumpcharakteristik dargestellt. Die Periodendauer der Pumpzyklen beträgt 1 s. Es ist hier nur eine Periode dargestellt. Die Pumpen werden mit einer Phasenverschiebung von 250 ms angesteuert. Die gewählte Kurvenform entspricht in etwa dem Geschwindigkeitsprofil der Pumpen. Die Heizer werden 0,1 s lang bestromt und die durchschnittlich erreichte Strömungsgeschwindigkeit beträgt 0,2 ml/min. Es sind also 0,1 s lange Peaks mit der zehnfachen durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeit 2 ml/min zu erwarten.

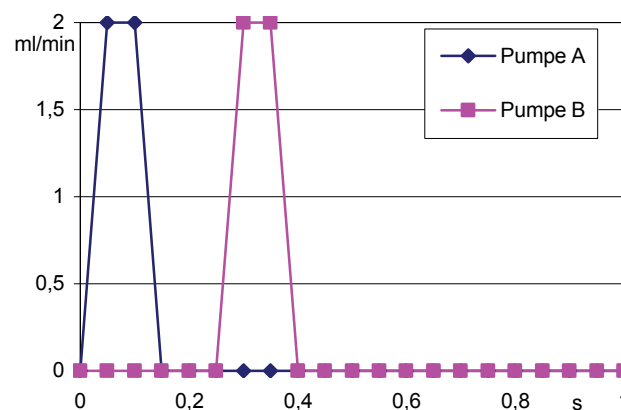


Abbildung 74: Strömungsverlauf einer Periode der Pumpen

Die automatische Netzgenerierung in der feinsten Auflösung (Stufe 8) erzeugt die in Abbildung 75 dargestellte Vernetzung. Das Modell besteht aus insgesamt 789388 Zellen.

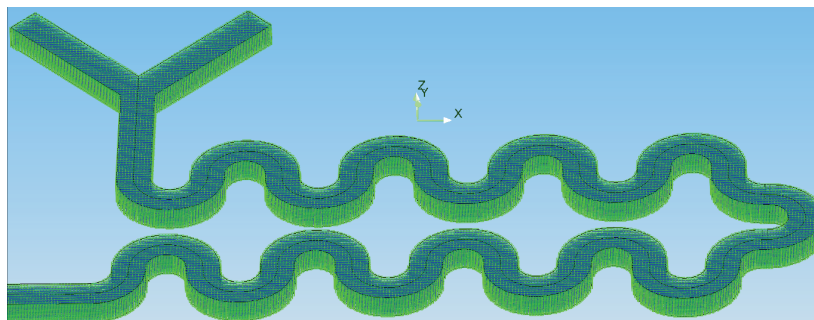


Abbildung 75: Vernetztes Modell des Mischkanals

Man erkennt die blauen Elemente für die Flüssigkeit und die grünen Elemente für die Randzellen. Die Randbedingungen für die Kanalwand sind adiabatische Verhältnisse und eine Wandrauigkeit von  $10\text{ }\mu\text{m}$ . Der Ausgang ist als Öffnung mit Normaldruck ( $0,101325\text{ MPa}$ ) definiert. Die beiden Eingänge sind Flussquellen, die jeweils einen Strömungsverlauf aus Abbildung 74 realisieren und ein uniformes Strömungsprofil aufweisen. Als Konvergenzkriterien werden der Mittelwert der Strömungsgeschwindigkeit und die Mittelwerte der Konzentrationen der beiden Stoffe angegeben. Die Simulation wird bis zu einer physikalischen Zeit von 10 Sekunden durchgeführt, dazu sind 1688 Iterationen notwendig. Für die Berechnung benötigt ein Rechner mit einer 2,13 GHz Dual Core CPU ca. 60 Stunden.

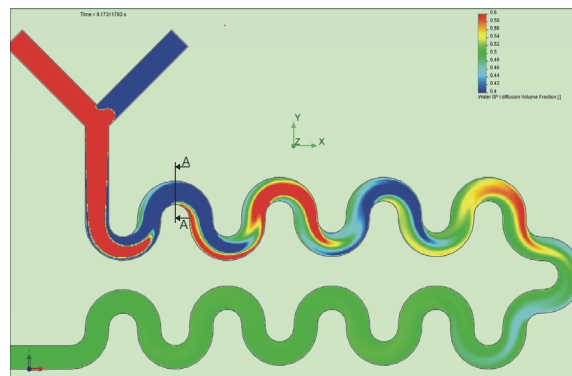


Abbildung 76: Simulation der Mischung mit pulsierenden Pumpen zum Zeitpunkt  $t = 9,1\text{ s}$  (in der Mitte des Kanals)

Abbildung 76 stellt die Simulation zum Zeitpunkt  $9,1\text{ s}$  dar. Es ist die Konzentration einer Flüssigkeit im Bereich von  $0,4 - 0,6$  dargestellt. Der linke Eingang hat gerade einen Pumphub abgegeben. Man erkennt in den nachfolgenden Kurven, dass sich dort abwechselnd die eine und die andere Flüssigkeit befinden, die sich nach und nach weiter vermischen. Dem optischen Eindruck nach ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Am Scheitelpunkt des Mischkanals ist die Durchmischung schon weit vorangeschritten. Man erkennt deutlich eine Verlagerung der Strömung in den Kurvenscheitelpunkten nach außen. Es ist also zu erwarten, dass die oben beschriebenen Sekundärströmungen auftreten und für die effiziente Durchmischung sorgen (vgl. Abbildung 66). Um dies zu verifizieren, wird im Schnitt A-A in Abbildung 76 das Strömungsverhalten im Querschnitt des Kanals dargestellt. Das Ergebnis ist in Abbildung 77 zu sehen. Man erkennt deutlich, dass im Zentrum des Kanals, dem Ort der höchsten Geschwindigkeit, eine Strömungskomponente zur Kurvenaußen-seite auftritt. Als Ausgleich strömt die Flüssigkeit in den Randbereichen wieder zurück. Die erwarteten Sekundärströmungen bilden sich aus und sorgen für eine sehr effiziente Durchmischung der beiden Flüssigkeiten. Zusätzlich zum Strömungsvektor ist auch die Konzentration eines Stoffes dargestellt. Bei einer gleichförmigen Strömung wäre oben die eine und unten die andere Flüssigkeit angeordnet, in Abbildung 77 würde sich oben die blaue und unten die rote Farbe befinden. Durch das zeitversetzte Pumpen verdrängt die eine Flüssigkeit (blau dargestellt) im Kernbereich die andere. Durch die Sekundärströmung wird die blaue Flüssigkeit an

den Außenrand gedrückt und fließt im Randbereich wieder zurück. Die blaue Flüssigkeit bildet eine T-Form. Es ist zu erkennen, dass durch das zeitversetzte Pumpen die Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten erhöht wird und auch dieser Effekt zu einer schnelleren Mischung beiträgt. Durch die sich in den Krümmungen ausbildenden Sekundärströmungen wird die Mischung abermals effektiver, da die beiden Flüssigkeiten aktiv vermischt werden. Diese beiden Effekte sind für die sehr effiziente Durchmischung verantwortlich.

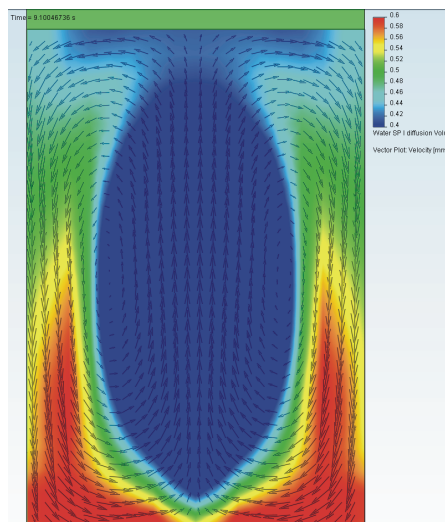


Abbildung 77: Simulation der Mischung mit pulsierenden Pumpen zum Zeitpunkt  $t = 9,1$  s, Strömungsvektor und Konzentration im Querschnitt des Kanals an Punkt A-A (siehe Abbildung 76)

## 8.4 Schlussfolgerungen

In diesem Kapitel sollte mit Hilfe einer numerischen Fluidsimulation die Ursache für die unerwartet effiziente Mischung in der Reaktionsstrecke der Mikro-FIA gesucht werden. In der vor der eigentlichen Simulation durchgeführten Evaluierung des Simulationstools für Mischungsvorgänge stellte sich heraus, dass die Berechnung von Diffusionsvorgängen in der verwendeten Version fehlerhaft ist. Die Anwendung eines vom Hersteller erarbeiteten Workarounds ist für die Berechnung von Diffusionsvorgängen erforderlich. Diese Tatsache macht deutlich, dass die Ergebnisse von numerischen Simulationen in jedem Falle kritisch zu überprüfen sind. Mit Anwendung des Workarounds kann die Mischung im Reaktionskanal der Mikro-FIA simuliert werden. Die Ergebnisse der Simulation stimmen rein visuell beurteilt mit den Beobachtungen aus den Experimenten überein. Die Simulation des Mischvorgangs im Reaktionskanal mit pulsierend arbeitenden Pumpen, die um  $\frac{1}{4}$ -Periode versetzt arbeiten, macht deutlich, dass zwei Effekte für die effiziente Mischung verantwortlich sind. Dies ist zum einen die hohe Fließgeschwindigkeit während der Arbeitszyklen der Pumpen, die zum Ausformen

einer Sekundärströmung in den Krümmungen führt, und zum anderen das zeitversetzte Pumpen, das die Berührungsfläche der Flüssigkeiten vergrößert und somit die Diffusion fördert. Während der Effekt der Sekundärströmungen in Krümmungen bekannt ist, stellt die Wirkung des zeitversetzten Pumpens eine Neuheit dar. Es wird deutlich, dass die Pulsation der Pumpen, die in einigen Anwendungen störend ist, hier einen entscheidenden Beitrag zur Durchmischung, damit zur Miniaturisierung und letztlich zu einer hohen Samplerate beiträgt.

Diese beiden Effekte können durch einfache Beobachtung nicht gefunden werden. Dazu ist eine detaillierte Kenntnis über die Strömung in den Krümmungen erforderlich. Diese kann nur durch aufwendige Messverfahren (wie der 3D-Particle-Image-Velocimetry) erlangt werden. Dafür ist jedoch ein optischer Zugang zur Strömung von zwei Seiten aus erforderlich. Dieses wäre nur durch einen eigens für die Messungen angefertigten Prototypen möglich gewesen. Durch die Nutzung der Simulation können die entscheidenden Effekte mit viel geringerem Aufwand identifiziert werden. Eine kritische Betrachtung der Berechnungsergebnisse ist jedoch in jedem Fall erforderlich, wie die Evaluierung des Simulationstools zeigt.

## 9 Experimentelle Charakterisierung des Gesamtsystems

In diesem Kapitel soll der experimentelle Teil dieser Forschungsarbeit beschrieben werden. Dazu wird zuerst der Aufbau der Prototypen dargestellt. Im Anschluss daran werden die fehlerhaften Prototypen untersucht, wobei die Fehler nach dem Auftretenszeitpunkt in Fertigungsfehler, Frühausfälle und Spätausfälle eingeteilt werden. Eine Diagnose der Fehlerursache wird für jeden Fehlerfall durch das Auftrennen der geklebten Leiterplatten und durch spezielle Diagnostik (wie z.B. die Röntgenspektroskopie) gesucht.

Des Weiteren werden in diesem Kapitel alle Experimente mit den Prototypen beschrieben. Dazu gehören die Charakterisierung der Pumpen und die komplette Charakterisierung der Parameter der Mikro-FIA. Die Charakterisierung der FIA umfasst die Bewertung der Peakform, die Ermittlung des Dispersionskoeffizienten, die Bewertung der Basislinie, das Einschwingverhalten und den Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Messungen. Ebenso ist die Aufnahme einer Kalibrierkurve beschrieben und aufgrund der Berechnung der Nachweisgrenze sind Betrachtungen zur Auflösung dargelegt.

### 9.1 Aufbau der Prototypen

Während der praktischen Arbeiten zu dieser Dissertation sind mehrere Prototypen der Mikro-FIA entstanden. Die einzelnen Iterationsschritte sind nach den Komponenten geordnet in Kapitel 6.1 beschrieben.

Aufgrund der Fertigungsausbeute von nur 50 % für die Herstellung von Pumpen nach dem Klebeverfahren von Gräber, Landrock und Wego kam es zu einigen Fehlversuchen. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein funktionsfähiges System aufgebaut werden kann, hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, mit der die Einzelkomponenten fehlerfrei gefertigt werden können. Bei einem System, das aus zwei Pumpen besteht, die mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % fehlerfrei gefertigt werden können, beträgt die Summenwahrscheinlichkeit für das System nur noch 25 %. Erst durch die Einführung des optimierten Kleberezeptes, wie es in Kapitel 4.4 beschrieben ist, konnte die Ausfallrate bei der Verklebung des Systems auf unter 10 % gesenkt werden.

Es ist eindeutig ein Nachteil des monolithischen Konzeptes, dass alle Bauteile einwandfrei funktionieren müssen, damit ein System funktionsfähig ist. Bei modularen Konzepten besteht dagegen die Möglichkeit des Austausches der fehlerhaften Komponente. Monolithische Systeme, wie die hier entwickelte Mikro-FIA, sind bei Defekt eines Bauteils nicht mehr zu reparieren. Das monolithische Konzept wird aber besonders für die fluidische Leiterplattentechnologie



nologie bevorzugt, da hier durch die Fertigung im Batch-Prozess und die einfache Integration der Elektronik komplexe monolithische Systeme erstellt werden können, die sowohl Elektronik als auch die Fluidik integrieren.

Um den Aufbau einfach zu gestalten, wird auf das Zusammenfügen der Mikro-FIA mit den einzeln entwickelten Komponenten Reagenzreservoir und Probennahme (beschrieben in Kapitel 6.1.5 und Kapitel 6.1.6) verzichtet. Die Messungen zur Charakterisierung können auch ohne diese Komponenten in Laborbedingungen durchgeführt werden. Für den Feldeinsatz werden diese Teile einfach integriert.

Zur Vereinfachung der Aufbauten trägt ebenfalls die Nutzung derselben Elektronikplatine für alle Prototypen bei. Eine Bestückung der Elektronik auf der Außenlage des Stapels, wie im Konzept vorgesehen, ist aber weiterhin möglich.

Da sich einzelne elektronische Bauteile (wie z.B. die LED) in den Innenlagen des Stapels befinden, ist eine zuverlässige Kontaktierung notwendig. Eine Kontaktierung zu Innenlagen mittels Durchkontaktierungen ist aufgrund der isolierenden Wirkung des Epoxydharzklebers nicht möglich. Eine zuverlässige elektrische Verbindung wird durch mittig getrennte Durchkontaktierungen am Rand der Platine, die mit Lötzinn gefüllt werden, hergestellt. In Abbildung 78 wird eine solche Verbindung gezeigt.

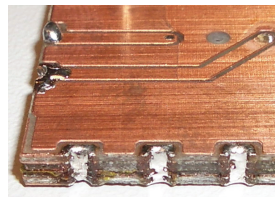


Abbildung 78: Kontaktierung zwischen den Lagen durch mittig durchtrennte Durchkontaktierungen am Rand der Platine

Der Aufbau der Prototypen erfolgt im Reinraum unter Verwendung des in Kapitel 4.4 beschriebenen Kleberezeptes. Die dafür verwendeten Leiterplatten werden in der hauseigenen Fertigungsstrecke hergestellt. Der Entwurf dieser Leiterplatten erfolgt mit dem Programm EAGLE®, welches für den Entwurf von Leiterplatten mit fluidischer und elektronischer Funktion geeignet ist.

Nach dem Aufbau wird zuerst die Funktion der Fluidik überprüft. Die dabei diagnostizierten Fehler werden in Kapitel 9.2 ausführlich beschrieben. Erst wenn die Fluidik fehlerfrei arbeitet, kann das System charakterisiert werden. Die Ermittlung der Parameter der Pumpen ist in Kapitel 9.3 und die Charakterisierung der Mikro-FIA in Kapitel 9.4 beschrieben.



## 9.2 Diagnose der fehlerhaften Prototypen

Die aufgetretenen Fehler beim Aufbau der Prototypen sollen in diesem Unterkapitel genauer betrachtet werden. In dieser Arbeit wird im Gegensatz zur früheren Untersuchungen auf diesem Gebiet eine konsequente Diagnose der fehlerhaften Prototypen betrieben. Dazu werden die Klebnähte aufgespalten und die genaue Fehlerursache untersucht. Dies erweist sich bei Fehlern, die die Ventilmembran betreffen, als schwierig, da diese beim Aufspalten der Klebnäht meist zerstört wird. Der Aufbau der passiven Komponenten (wie Mischkanal und Detektorzelle) ist dagegen in der Regel problemlos.

In diesem Kapitel sollen diese Fehler kategorisch nach dem Auftretenszeitraum geordnet dargestellt werden. Diese Einteilung beinhaltet:

1. Fertigungsfehler, die auf Unsicherheiten in der Technologie zurückzuführen sind.
2. Frühausfälle, die nach einer kurzen Betriebszeit von ein bis zwei Tagen auftreten.
3. Spätausfälle, die nach einer Betriebszeit von ca. ein bis drei Monaten auftreten.

Die Fertigungsfehler werden einschließlich ihrer Ursachen und Abhilfen im Folgenden beschrieben. Die Auflistung der Fehler und die Darstellung der Ursachen erfolgt geordnet nach Symptomen, so dass bei erneutem Auftreten von Fehlern ein Nachschlagen der Ursachen möglich ist.

### *1. Pumpe hat keinen Durchgang*

Der erste betrachtete Fehler ist, dass eine Pumpe in Pumprichtung keinen fluidischen Durchgang hat. Dies kann durch Unterdruck am Ausgang oder Überdruck am Eingang getestet werden. Ursachen hierfür sind verklebte Ventile oder Kanäle innerhalb der Pumpe bei der Benutzung von Araldite 2020 als Klebstoff. Abhilfe schafft in diesem Fall die Verwendung einer dünneren Kleberschicht durch die Nutzung von niedrig viskosem Kleber wie in Kapitel 4.4 beschrieben. Abbildung 79 demonstriert die Folgen von Kleberüberschuss. In Abbildung 79 a) ist ein Ventil vom Eingang her zugeklebt, Abbildung 79 b) zeigt einen mit Kleber gefüllten Kanal am Ausgang der Pumpe.



Abbildung 79: Fehler in der Fertigung: Ventil a) oder Kanal b) zugeklebt

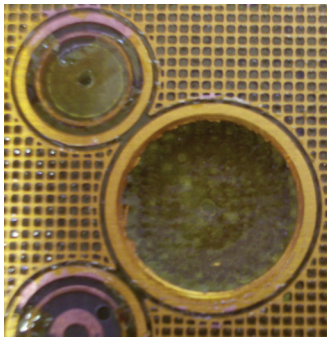
Eine weitere Ursache für die Verstopfung der Pumpe ist das Verkleben eines Ventils. Dabei klebt die Ventilmembran auf dem Ventilsitz fest, wenn bei der Abdeckung der Ventilsitze vor dem Tauchen unsauber gearbeitet wird. Dieser Arbeitsgang wird vereinfacht, indem ein zusätzlicher Kupferring in das Layout eingefügt wird, der nun als Stopp für die Abdeckmaske dient, jedoch selbst keine Klebwirkung erzielen muss.

## 2. Pumpe zeigt keine Pumpwirkung

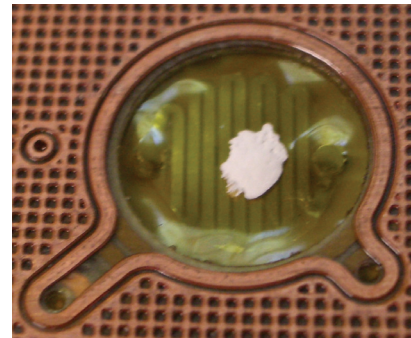
Bei diesem Fehler hat die Pumpe einen fluidischen Durchgang in die Fließrichtung und auch eine Sperrwirkung entgegen der Flussrichtung, d.h. die Ventile sind fehlerfrei. Beim Bestromen des Heizers ist jedoch keine Pumpwirkung zu erkennen. Dieser Fehler kann mehrere Gründe haben. Als Ursachen kommen hier ein defekter Aktor oder fehlerhafte Lötstellen in der Aktorkammer in Frage. Getestet werden kann dies mit einem Widerstandsmesser. Dieser Test sollte vor dem Verkleben der einzelnen Platinen erfolgen. Der Widerstand des Heizers liegt im Bereich von 8 bis 12  $\Omega$  (nominell 10  $\Omega$ ).

Eine weitere Ursache für die fehlende Pumpwirkung kann eine undichte Aktorkammer sein. Meistens ist eine Verbindung von einem Ventil zur Aktorkammer vorhanden. Dies ist daran zu erkennen, dass sich in der Aktorkammer Wasser befindet. Dieser Fall kann auftreten, wenn bei der Abdeckung der Ventilsitze unsauber gearbeitet wird (siehe oben) oder wenn die Klebkraft zu gering ist. Abhilfe schafft hier das optimierte Klebverfahren, welches in Kapitel 4.4 beschrieben ist.

Als dritte Ursache für das Versagen der Pumpe kommt das Festkleben der Membran in der Aktorkammer in Frage. In diesem Fall wird bereits nach dem optimierten Kleberezept aus Kapitel 4.4. gearbeitet und der Leiterplattenstapel während des Klebens erhitzt. Beim Erhitzen ist die Aktorkammer verschlossen und es kommt zu einem Überdruck in der Kammer, der zu einer Auswölbung der Membran führt. Wird die Membran weit genug ausgelenkt, kommt sie mit der mit Kleber beschichteten Pumpkammer in Berührung und klebt fest. Abbildung 80 a) zeigt einen solchen Fall. Die Membran liegt komplett an der Wand der Pumpkammer an und klebt dort fest. Als Problemlösung bietet sich hier eine sichere Entlüftung der Aktorkammer während des Klebens an.



a) Membran an Pumpkammer angeklebt



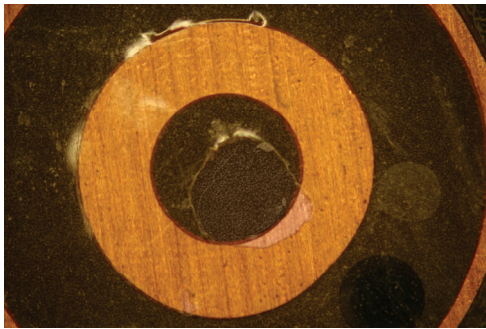
b) Membran überdehnt

Abbildung 80: Fehler in der Fertigung: Membran

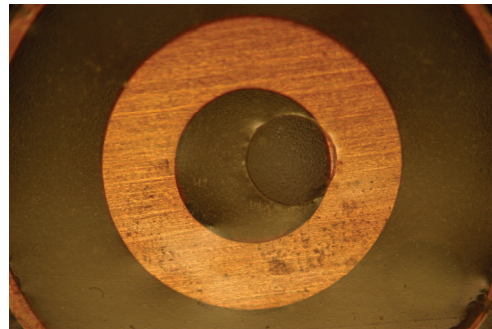
Ebenso ist für eine sichere Entlüftung der Pumpkammer während des Klebprozesses zu sorgen, da dort ebenfalls ein Überdruck entstehen kann, der zu einer Weitung der Pumpmembran führt. Abbildung 80 b) veranschaulicht dieses Problem. Die Membran ist stark gewellt und zeigt Abdrücke der Lötstellen des Heizers. Der weiße Fleck dient als Fokuspunkt für die Laser-Abstandsmessung zur Ermittlung der Auslenkung. Die Messungen ergeben eine weitaus geringere Auslenkung als bei einer gespannten Membran. Eine Pumpe mit überdehneter Membran zeigt ebenfalls keine oder nur eine sehr geringe Pumpwirkung.

### 3. *Kein Nettofluss vorhanden*

Eine weitere Fehlermöglichkeit ist, dass die Pumpwirkung in beide Richtungen gleich ist, also keine Gleichrichtung des Flüssigkeitsstromes stattfindet. Die Flüssigkeit bewegt sich im Ansaugschlauch vor und zurück. Der Aktor arbeitet normal. Ein Nettofluss kommt nicht zustande. In diesem Fall ist entweder nur das Eingangsventil oder auch das Ausgangsventil defekt. Die Ursache kann in einer teilweise angeklebten Ventilmembran durch unsauberes Arbeiten beim Abdecken (siehe oben), in einer falsch positionierten oder unsauberen Bohrung in der Ventilmembran oder an während der Fertigung eingeschlossenen Staubpartikeln liegen. Fehler, die beim Bohren auftreten können, sind in Abbildung 81 dargestellt. In Abbildung 81 a) ist eine mit einem stumpfen Bohrer angefertigte und nicht zentrierte Bohrung zu sehen. Der Rand der Bohrung ist ausgefranst und wellig. Die Dichtwirkung ist nicht gegeben, da die Membran nicht vollständig auf dem Ventilsitz aufliegen kann. Abbildung 81 b) zeigt eine gute Bohrung, die jedoch ebenfalls nicht mittig angebracht ist, was eine schlechte Dichtwirkung zur Folge hat. Die Bohrung in der Ventilmembran muss mit einem scharfen und schnell drehenden Bohrer ausgeführt werden, wobei es notwendig ist, die Membran zwischen zwei Teflonplatten von 0,5 mm Dicke einzuspannen. Die Beschaffenheit des Randes der Bohrung kann unter dem Lichtmikroskop vor dem Verkleben des Leiterplattenstapels inspiziert werden. Die richtige Lage kann man erst beim Stapeln der Leiterplatten während des Klebens beurteilen. Wird hier eine Abweichung festgestellt, muss der Aufbau abgebrochen werden.



a) nicht zentrierte und unrunde Bohrung



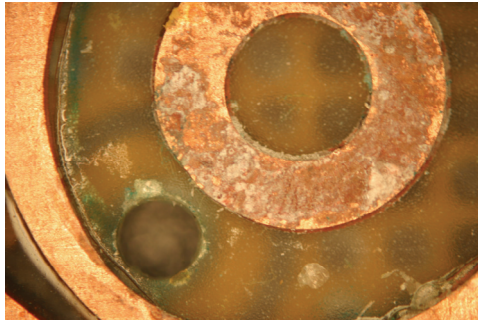
b) nicht zentrierte Bohrung

Abbildung 81: Fehler in der Fertigung: Bohrung in der Ventilmembran fehlerhaft

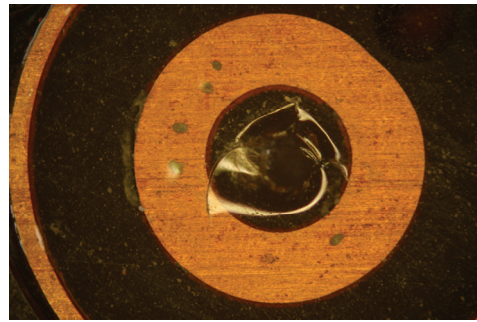
Die Frühausfälle, die nach dem kurzzeitigen Betrieb von ein bis zwei Tagen auftreten, betreffen ein Nachlassen der Pumpleistung bzw. ein komplettes Ausfallen der Pumpen. Die Ursache ist meist eine undichte Aktorkammer. Das Leck tritt dabei entweder nach außen oder zu einem Ventil auf. Steigt in der Heizphase der Druck in der Aktorkammer, entweicht die Luft durch das Leck und es kommt entweder zu keiner oder zu einer abgeschwächten Bewegung der Aktormembran. Die Pumpe verliert an Leistung, bis das Leck so groß ist, dass keine Fluidbewegung mehr zustande kommt. Das Auftreten der Undichtheit ist darauf zurückzuführen, dass die Verklebung durch innere Spannungen gerissen ist. Diese mechanischen Spannungen treten durch nicht 100%ig ebene Klebeflächen und auch durch die thermische Ausdehnung des Materials während des Pumpbetriebes auf. Dieser Fehler tritt nicht mehr auf, wenn nach dem optimierten Kleberezept aus Kapitel 4.4 gearbeitet wird, da dadurch innere Spannungen in der Klebnaht eliminiert werden.

Die Spätausfälle, die nach einem längeren Betrieb von ca. ein bis drei Monaten auftreten, haben in den meisten Fällen mit Verunreinigungen zu tun. Diese machen sich durch eine nachlassende Pumpleistung bemerkbar. Man erkennt, dass der Rückfluss der Pumpen immer größer wird, bis schließlich kein Nettofluss mehr zustande kommt und die Flüssigkeit im Schlauch nur noch vor und zurück gepumpt wird. Bei einem solchen Verhalten kann man mit hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgehen, dass sich Fremdkörper auf den Ventilsitzen befinden.





a) Ablagerungen auf dem Ventilsitz



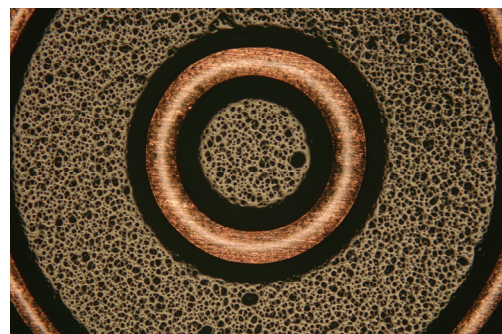
b) Partikel auf dem Ventilsitz

Abbildung 82: Fremdkörper auf dem Ventilsitz

Abbildung 82 zeigt solche Fremdkörper. Mit Hilfe der Röntgenspektroskopie mit dem Gerät Quantax200 der Firma Bruker AXS Microanalysis GmbH, welches mit einem Rasterelektronenmikroskop SUPRA 25 der Firma Carl Zeiss SMT AG kombiniert ist, wurde ermittelt, dass es sich bei den Partikeln aus Abbildung 82 b) um Kalkablagerungen handelt. In anderen Fällen wurden Staubpartikel oder Oxid beobachtet. Da die Ventilsitze konstruktionsbedingt nicht mit Kleber überzogen sind, liegt dort die Kupferoberfläche frei. Ein Abdecken der Ventilsitze wäre vorteilhaft. Eine solche Abdeckung der Ventilsitze kann durch Tauchen in Epoxydharz erfolgen. Dadurch wird gleichzeitig eine Ventilsitzerhöhung erreicht, wie sie in Kapitel 6.1.1.2 vorgeschlagen wird. Abbildung 83 zeigt Ventilsitze, die durch Tauchen beschichtet sind. Hier wird folgendes Problem deutlich: Auf einem breiteren Ventilsitz ist eine dickere Schicht Epoxydharz notwendig, um eine einwandfreie Abdeckung zu erreichen. In Abbildung 83 a) ist auf der Oberfläche des Dichtringes nicht genug Epoxydharz vorhanden, weshalb dieses zu Tropfen zusammengeflossen ist. Tests belegen, dass ein solcher Dichtring keine ausreichende Dichtung erzielt. Abbildung 83 b) zeigt einen einwandfreien Dichtring. Tests mit diesem Dichtring konnten nicht mehr durchgeführt werden und sind in weiterführenden Arbeiten unbedingt durchzuführen.



a) zu geringe Klebermenge



b) optimale Abdeckung des Ventilsitzes

Abbildung 83: Ventilsitze nach Beschichtungsversuch

Um Kalk- und Partikelablagerungen zu verringern, hat es sich als günstig erwiesen, die Pumpen nach der Nutzung komplett zu entleeren. Hierfür ist ein Spülen mit Ethanol hilfreich.

Die aufgetretenen Fertigungsfehler zeigen, dass die Technologie noch nicht zu 100% sicher ist, was auch an dem großen Anteil der Handarbeit liegt. Eine Migration zu einer automatisierten Fertigung wäre wünschenswert.

Die maximale Lebensdauer der Prototypen beträgt ein bis drei Monate. Diese Lebensdauer ist nur bei einem sehr preiswerten Gerät, welches im Rhythmus von einem Monat ausgetauscht werden kann, akzeptabel. Mit Hilfe der fluidischen Leiterplattentechnologie können die Bauteile so preiswert hergestellt werden, dass dies ein gangbarer Weg wäre. Es müssen jedoch in weiterführenden Arbeiten Untersuchungen zur Langzeitstabilität und zur Zuverlässigkeit der fluidischen Komponenten durchgeführt werden. Die hier durchgeführten Diagnosen geben dafür wichtige Anhaltspunkte, da anhand der Symptome auf die Fehlerursache geschlossen werden kann.

### **9.3 Charakterisierung der Pumpen**

Der erste Teil der Charakterisierung des Gesamtsystems gilt den Pumpen. Die Parameter Fließgeschwindigkeit und Gegendruck sowie die Blasentoleranz und das Selbstansaugen werden hier vermessen. Die Fließgeschwindigkeit geht bei der gewählten Injektionsart direkt in das Messergebnis ein. Die Variation der Fließgeschwindigkeit bestimmt die Variation des Messwertes. Es ist bei der Vermessung der Pumpe also besonders auf diesen Parameter zu achten. Die Bewertung der Kriterien Blasentoleranz und Selbstansaugen erfolgt subjektiv.

Für die Charakterisierung der Pumpen wird ein Testplatz genutzt, der es erlaubt, die Parameter Fließgeschwindigkeit, maximaler Gegendruck und die Dynamik der einzelnen Pumpe auszumessen.

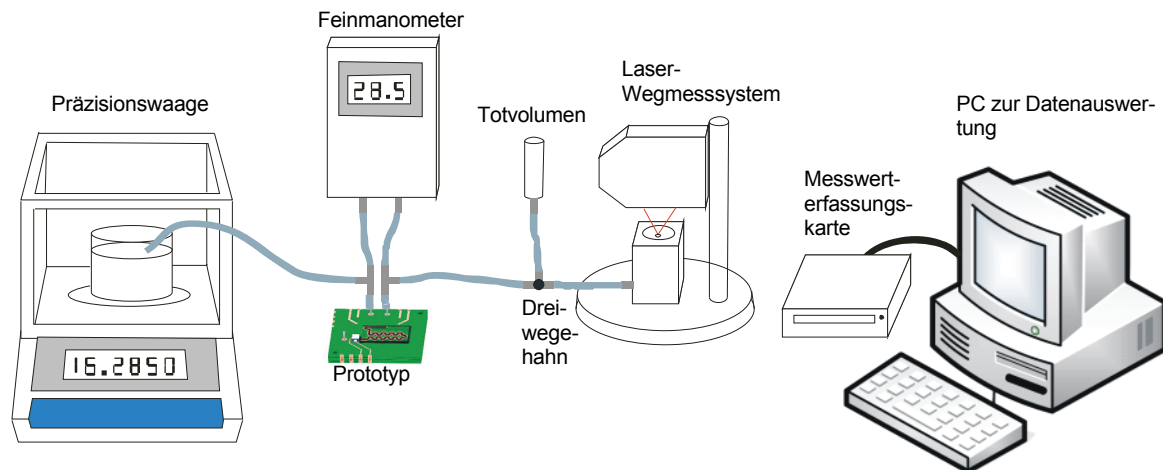


Abbildung 84: Prinzip des Testplatzes

Abbildung 84 zeigt das Prinzip des Testplatzes, in Abbildung 85 ist ein Foto vom Testplatz zu sehen. Der Teststand besteht aus einer Präzisionswaage der Firma Sartorius vom Typ BP61 mit einer Auflösung von 0,1 mg. Auf der Waage befindet sich ein Behälter mit entionisiertem und entgastem Wasser, aus dem die Pumpe ansaugt. Der Fluss wird gravimetrisch, also aus dem Gewichtsverlust auf der Waage dividiert durch die Zeit ermittelt. Über die Pumpe ist ein Druckmesser GDH 07 der Firma Greisinger electronic geschaltet. Damit lässt sich die Druckdifferenz über der Pumpe ermitteln. Beide Geräte sind über die Messwerterfassungskarte NI DAQPad 6015 der Firma National Instruments an einen PC angeschlossen, auf dem die Messwerterfassung mittels eines im Rahmen dieser Arbeit erstellten Labview Programms erfolgt. Die Daten werden mit der Tabellenkalkulationssoftware Excel von Microsoft ausgewertet.

Wird die Pumpe komplett mit Wasser befüllt und pumpt in ein geschlossenes Volumen, so ist, solange kein Gegendruck entsteht, der Fluss maximal. Steigt der Gegendruck, so sinkt die Flussrate so lange, bis der Fluss zum Stillstand kommt und der Gegendruck maximal ist. Die dabei aufgezeichnete Druck-Fluss-Kennlinie beschreibt die Pumpcharakteristik. Ein weiterer besonders für die Mikro-FIA interessanter Parameter ist die Dosiergenauigkeit. Dabei ist von Interesse, wie groß die Abweichungen zwischen den einzelnen Pumphüben sind, es ist also das geförderte Volumen pro Pumphub zu messen. Mit dem benutzten Testplatz gibt es hierfür zwei Möglichkeiten. Zum einen kann man das Laser-CCD-Wegmesssystem LK031/LK2001 nutzen. Dazu pumpt die Pumpe in ein zylinderförmiges Gefäß. Das Laserwegmesssystem registriert die Bewegung der Wasseroberfläche. Aus dem Durchmesser des Gefäßes und dem zurückgelegten Weg der Wasseroberfläche kann das Volumen berechnet werden. Der Durchmesser des Gefäßes beträgt 6 mm, die Auflösung des Wegmesssystems ist 1  $\mu\text{m}$ , so dass das kleinste auflösbare Volumen 0,028  $\mu\text{l}$  beträgt. Dieses Messsystem arbeitet mit einem Abtastzyklus von 512  $\mu\text{s}$ , so dass die einzelnen Pumphübe, die ca. 100 ms lang sind, gut aufgelöst werden können. Bei der zweiten Methode kann auch die Waage zum Messen des Volumens der Pumphübe genutzt werden. Die Waage besitzt jedoch eine so große

Trägheit, dass die einzelnen Pumphübe im normalen Betrieb nicht aufgelöst werden können. Wird alle fünf Sekunden ein Pumphub von der Pumpe abgegeben, ist der Einschwingvorgang abgeschlossen und es kann auch mit der Waage das Volumen der einzelnen Hübe aufgelöst werden. Da es sich bei dem Volumen des Pumphubes um ca.  $3\text{ }\mu\text{l}$  handelt und die Waage nur  $0,1\text{ mg}$  (ca.  $0,1\text{ }\mu\text{l}$  Wasser) auflöst, ist ein genaues Ausmessen der Konstanz der Pumphübe nicht möglich. Diese Methode ist also nur dazu geeignet, das durchschnittliche Volumen eines Pumphubes zu ermitteln. Für das Messen der einzelnen Pumphübe müssen beide Messsysteme an der Auflösungsgrenze betrieben werden. Dafür sind die Umgebungsbedingungen jedoch ungeeignet, da die Messsysteme für diese Messung schwingungsgedämpft gelagert werden müssten.

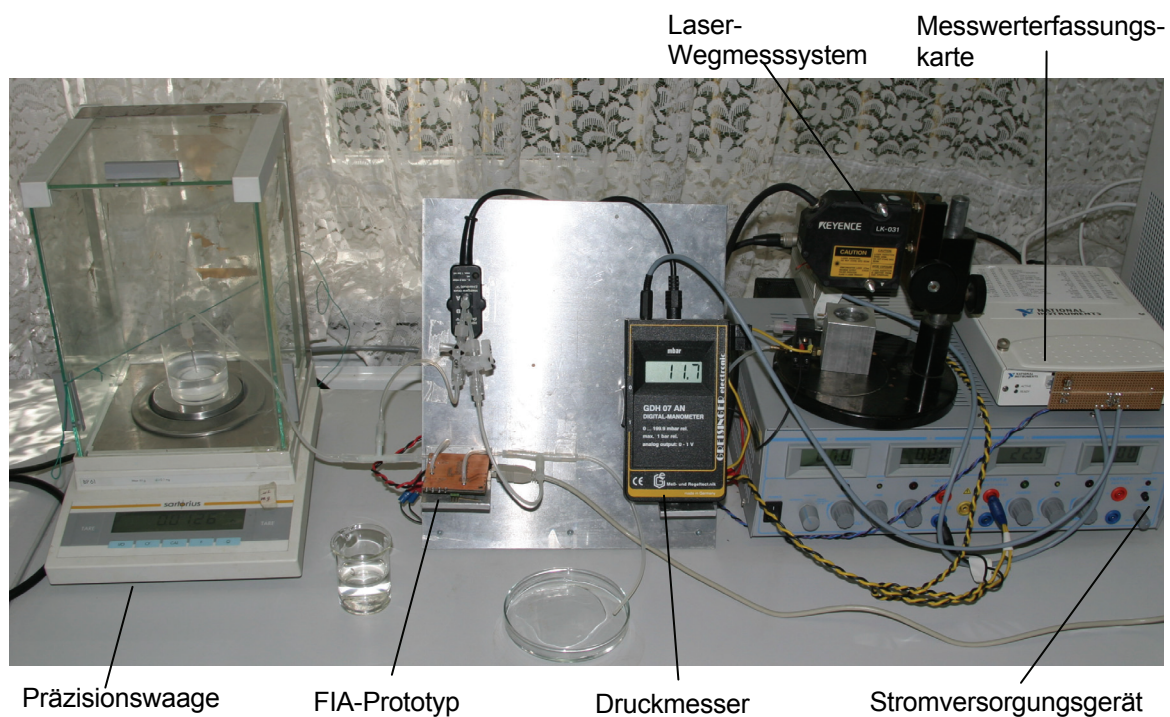


Abbildung 85: Testplatz zur Charakterisierung der Pumpen

Die durchgeführten Messungen an einem Prototyp und die Ergebnisse sollen im Folgenden dargestellt werden.



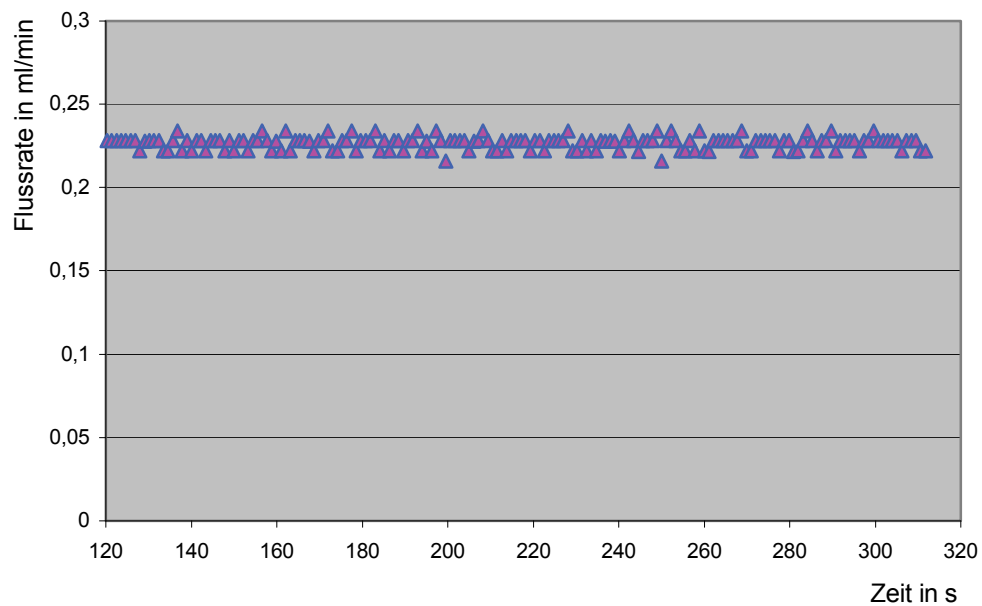


Abbildung 86: Fluss der Reagenzpumpe bei 3 W Leistung

In Abbildung 86 ist der Verlauf der Flussrate der Reagenzpumpe bei einer Messung nach dem gravimetrischen Prinzip dargestellt. Die Messperiode für den Gewichtswert beträgt eine Sekunde (das entspricht der Länge eines Pumpzyklus). Der Fluss variiert um maximal 5 %. Man erkennt, dass sich die Werte jedoch nicht kontinuierlich, sondern sprunghaft ändern. Die Sprunghöhe entspricht genau der Auflösung der Waage ( $0,1 \mu\text{g}$ ). Eine quantitative Einschätzung der Konstanz der Pumprate ist mit dieser Messung nicht möglich, da ihre Genauigkeit dafür nicht ausreichend ist. Der Mittelwert der Pumprate bleibt jedoch über einen Zeitraum von 200 s konstant, so dass man qualitativ von einer hohen Konstanz ausgehen kann.

Das Ergebnis einer Messung des Volumens der Pumphübe mit Hilfe der Waage ist in Abbildung 87 dargestellt. Bei dieser Messung wird zwischen den Pumphüben fünf Sekunden gewartet, um das Einschwingen abzuwarten. Man erkennt, dass die Pumphübe über einen großen Zeitraum fast konstant sind. Jedoch ist auch hier die Änderung sprunghaft in der Auflösung der Waage ( $0,1 \mu\text{g}$ ). Die ermittelte Abweichung der Pumphübe beträgt  $\pm 2,5 \%$ . Für eine genaue Bestimmung der Konstanz der Pumphübe ist allerdings auch diese Messmethode nicht geeignet, da das Messsystem an der Auflösungsgrenze betrieben wird.

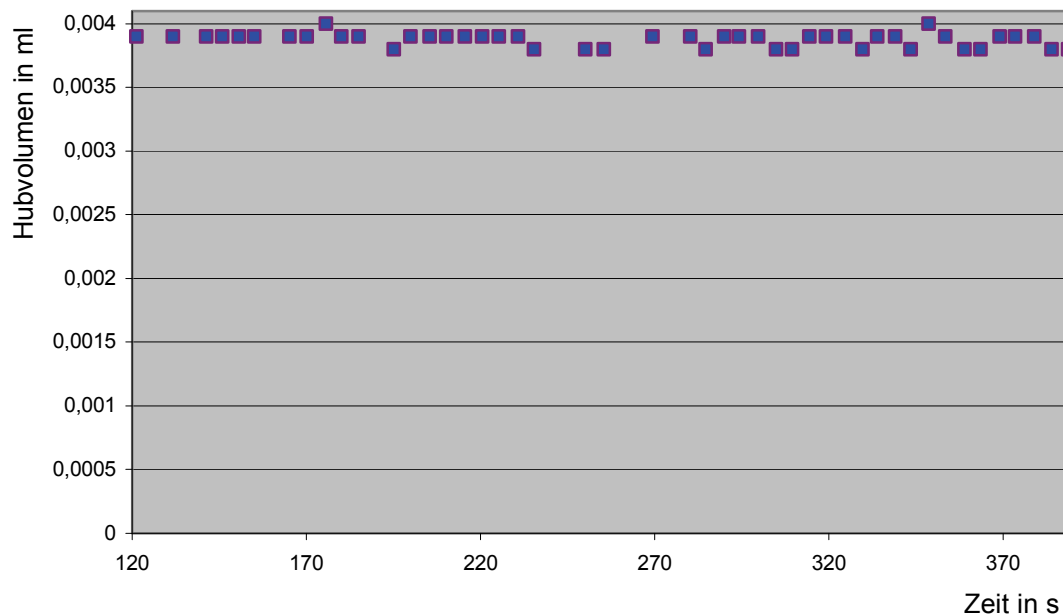


Abbildung 87: Volumen der einzelnen Hübe der Reagenzpumpe bei 3W Leistung

Die Versuche zur Bestimmung der Pumpgenauigkeit unter Nutzung des Laserwegmesssystems sollen im Folgenden beschrieben werden. Dieses System ist schnell genug, um den Verlauf eines einzelnen Pumphubes aufzunehmen und hat eine genügend große Auflösung für eine genaue Bewertung der Pumphübe. Einzelne Pumphübe sind z.B. in Abbildung 17 und Abbildung 18 dargestellt. Die Auswertung des Volumens der Pumphübe ergibt jedoch starke Schwankungen, die im Bereich von  $\pm 5\%$  liegen. Da diese Messungen nicht mit den Messungen der Waage korrelieren, müssen die Messbedingungen kritisch betrachtet werden. Die Entfernungsmessung zum Wasserspiegel muss mit einer Genauigkeit von  $1\text{ }\mu\text{m}$  erfolgen. Kleinste Erschütterungen und Unterschiede in der Wandhaftung im Inneren des Messgefäßes führen zu Messfehlern. Da das Messsystem auf einem normalen Labortisch aufgestellt ist und die Messwerte nicht mit denen der Waage korrelieren, müssen diese Ergebnisse verworfen werden. Die Nutzung dieses Messsystems unter optimalen Bedingungen sollte in weiterführenden Arbeiten geprüft werden.

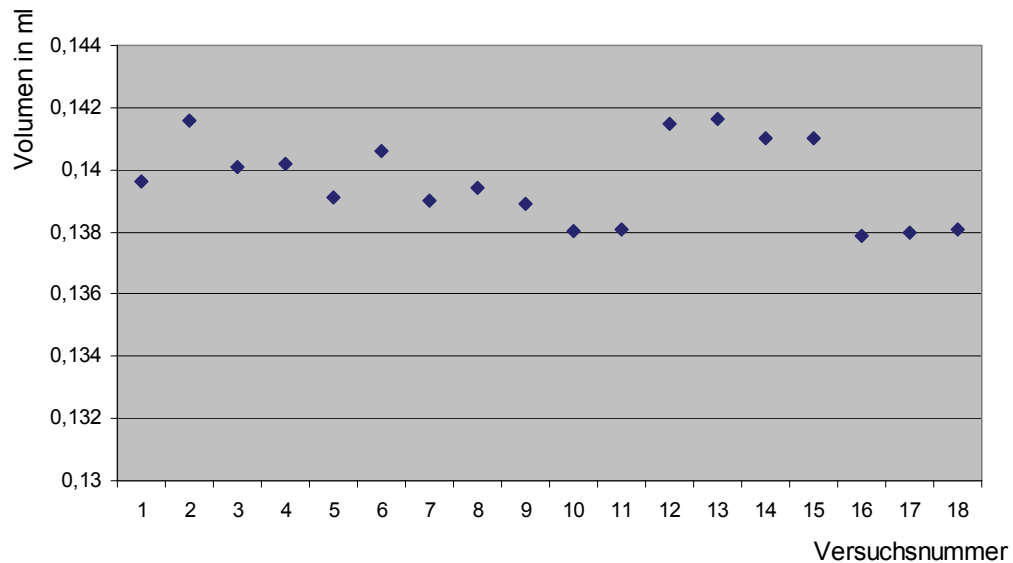


Abbildung 88: Volumen von 50 Pumphüben

Da die Waage und das Laserwegmesssystem nicht für die Messung der Dosiergenauigkeit geeignet sind, musste auf ein Messverfahren zurückgegriffen werden, welches auch Wego [Weg01] verwendet hat. Dafür wird das Volumen einer genügend großen Menge an Pumphüben mit der Waage gravimetrisch gemessen. Wego ermittelte so eine Wiederholgenauigkeit von  $\pm 0,4 \%$ . In dem in dieser Arbeit durchgeführten Versuch werden 50 Pumphübe 18-mal vermessen. Die Abweichung beträgt hier  $\pm 1,2 \%$ . Da die injizierte Probenmenge direkt von der Genauigkeit der Pumpgeschwindigkeit abhängt, ist dieser Wert ausschlaggebend für die Reproduzierbarkeit der Messungen der Mikro-FIA.

## 9.4 Charakterisierung der FIA

Im Anschluss an die Charakterisierung der Pumpen wird in diesem Unterkapitel die Charakterisierung der Mikro-FIA beschrieben. Dabei sollen alle wichtigen Parameter der Mikro-FIA messtechnisch ermittelt werden. Untersucht werden die Peakform unter besonderer Berücksichtigung der Artefakte durch den Betrieb der pulsierenden Pumpen, der Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Peakhöhe, das Einschwingverhalten, der Dispersionskoeffizient, die Reproduzierbarkeit, das Rauschen der Basislinie und die Empfindlichkeit. Die Aufnahme einer Kalibrierkurve wird ebenfalls beschrieben.

Für die Durchführung der Untersuchungen wird das Reagenz in der Konzentration von 30 mM NaSCN durch Verdünnung hergestellt. Die Probe wird in unterschiedlichen Konzentrationen für die einzelnen Tests bereitgestellt. Es handelt sich jedoch immer um mit entionisiertem Wasser angesetzte Chemikalien, damit die Prototypen nicht durch Verunreinigungen geschädigt werden. Um Probleme mit Blasen zu vermeiden, werden entgaste Lösungen verwendet.

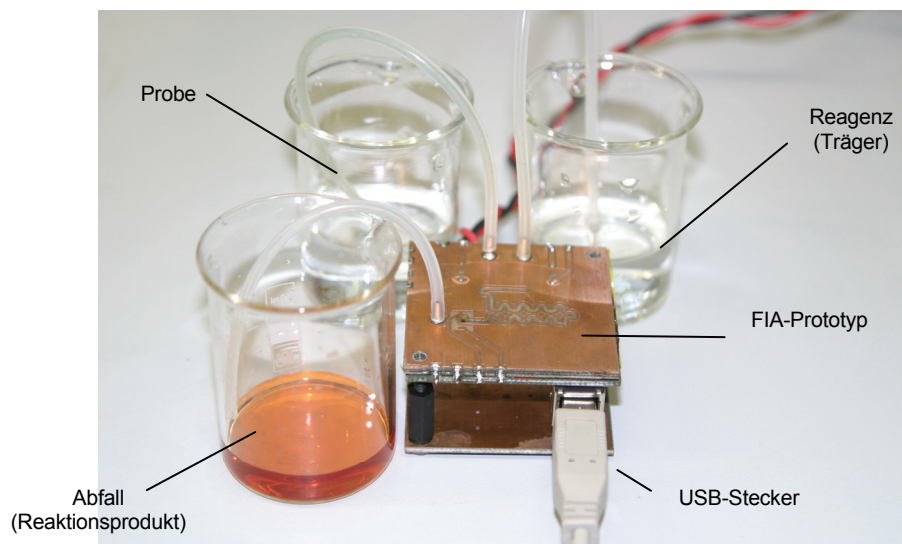


Abbildung 89: Test der FIA

In Abbildung 89 ist der Aufbau zum Test der Mikro-FIA zu sehen. Die Reagenzien werden in 50-ml-Bechergläsern zur Verfügung gestellt. Dabei ist darauf zu achten, dass der Flüssigkeitsspiegel in den Gläsern unterhalb der Pumpen liegt, damit die Pumpen einen Druckunterschied überwinden müssen und die Flüssigkeit nicht von allein in die Anlage läuft. Auf die Nutzung eines Reagenzreservoirs oder der Probennahme (wie in den Kapiteln 6.1.5 und 6.1.6 beschrieben) wird verzichtet, um den Aufbau so einfach wie möglich zu halten. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Durchlauf durch die Anlage ebenfalls in einem Becherglas gesammelt. Die Steuerung erfolgt mit dem im Rahmen dieser Arbeit entstandenen PC-Programm, welches in Kapitel 6.2.2.4 beschrieben ist.

#### 9.4.1 Bewertung der Peakformen

In diesem Unterkapitel sollen die Signalformen, die bei der Messung entstehen, unter dem Gesichtspunkt bewertet werden, ob sich die typische Peakform einstellt und ob die stark pulsierend arbeitenden Pumpen einen Einfluss auf das Messergebnis haben. Um diese Effekte beobachten zu können, werden für die Auswertung die Rohdaten mit einer Messperiode von 4 ms verwendet. Auf eine Signalverarbeitung, die eine Rauschunterdrückung oder eine Glättung der Messwerte vornimmt, wird bewusst verzichtet.

Für die Messungen zur Bewertung der Peakform wird die Probe mit einer Konzentration von 4 mM  $\text{Fe}^{3+}$  und das Reagenz mit einer Konzentration von 30 mM  $\text{SCN}^-$  verwendet. Bei diesen einzelnen Peaks werden die Länge, die Konstanz der Basislinie und die Peakform betrachtet.

In Abbildung 90, Abbildung 93 und Abbildung 94 sind drei verschiedene Peaks dargestellt. Die Hüllkurve der Peaks entspricht der normalen FIA-Peakform, wie sie durch die Dispersion entsteht. Jedoch ist keiner der Peaks glatt wie bei einer normalen FIA. Die Signalform

besitzt an den Stellen, an denen die Pumpen arbeiten, Spikes. Diese sind nicht auf Störeinflüsse durch die Elektronik (siehe Kapitel 6.2.1.7) oder auf Blasen im Detektor (siehe Kapitel 6.1.4) zurückzuführen, da diese hohen Spitzen nicht auftreten, wenn eine klare Flüssigkeit wie z.B. das Reagenz gepumpt wird. Die Ursache dieser Spikes sind Strömungseffekte. Interessant ist, dass die Form der Spikes durch die Geschwindigkeit und die Kanalform beeinflusst wird. Diese Effekte und die Eignung der Peaks für eine Messung werden anhand der folgenden Abbildungen diskutiert.

In den weiteren Abbildungen dieses Unterkapitels ist jeweils die Absorption der Messzelle nach der Digitalisierung in digit auf der linken Y-Achse abgetragen. Zur Ermittlung der Absorption wird die Intensität des abgestrahlten Lichtes vor einer Messung durch Einstellung des LED-Stromes so gewählt, dass der Messwert möglichst nahe am Fullscale des verwendeten Analog/Digitalwandlers mit einer Auflösung von 10 Bit, also 1023, liegt. Können Streuung und Reflexion vernachlässigt werden, ergibt sich die Absorption in digit annähernd zu:  $Absorption = 1023 - I_{Foto}$ . Dabei ist  $I_{Foto}$  der aktuelle Fotostrom durch die Fotodiode nach der Analog/Digitalwandlung in digit. Die Aktivität der Pumpen ist in blau auf der rechten Y-Achse abgetragen. Dabei fördert die Pumpe A das Reagenz und die Pumpe B die Probe.

#### Peak 1: Ungeeignete Peakform

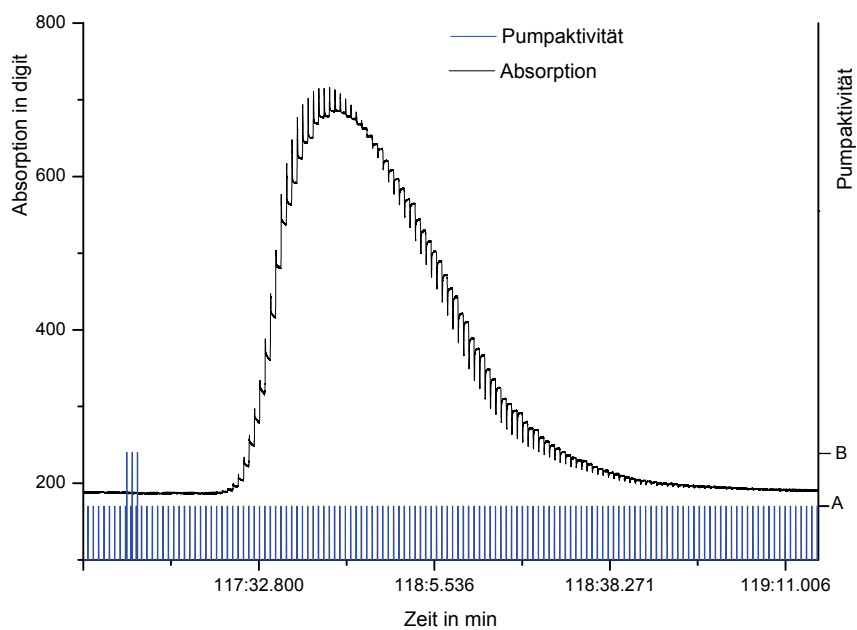


Abbildung 90: Peakform Kanalquerschnitt 1,2 mm · 0,67 mm, langsame Fließgeschwindigkeit

Abbildung 90 zeigt einen Peak bei einer Konzentration von 4 mM  $Fe^{3+}$ -Ionen und einem Mischkanal mit dem Querschnitt 1,2 mm · 0,67 mm. Auffällig ist, dass der Peak mit 80 s sehr lang ist, was an der langsamen Fließgeschwindigkeit liegt, und dass die Basislinie nicht wieder

erreicht wird, es also zu Verschleppungen im Kanal kommt. Die Hüllkurve der Spikes ist jedoch die typische Form eines FIA-Peaks, wie er aufgrund der Dispersion entsteht. Interessant ist der Signalverlauf zwischen den Pumphüben. Dieser ist auf der ansteigenden Seite des Peaks anders als auf der abfallenden. Auf der ansteigenden Seite erscheint zuerst eine steile Spitze, die dann langsam wieder abfällt. Auf der fallenden Seite kommt es zuerst zu einem steilen negativen Impuls, gefolgt von einem langsamen Anstieg. Die Pumpen in dieser Mikro-FIA weisen einen starken Rückfluss auf. Aus diesem Rückfluss kann auch das beschriebene Phänomen erklärt werden. Während eines Pumphubes wird die Flüssigkeit, die vor dem Detektor ist und eine andere Färbung hat, in den Detektor geschoben und fließt dann wieder zurück. Der Detektor misst kurzfristig die Absorption eines Teilstückes der Flüssigkeit, die dann wieder zurück in den Kanal gesogen wird. Während dies auf der steigenden Flanke des Peaks die dunklere Flüssigkeit ist (also positiver Spike), ist dies auf der fallenden Flanke die transparentere Flüssigkeit (negativer Spike). Dabei ist der Rückfluss in zwei Phasen eingeteilt, eine schnelle, die das schnelle Zurückgehen des Absorptionswertes zur Folge hat, und eine langsame, die sich in der Abkühlphase der Heizer durch einen flachen Anstieg bemerkbar macht. In Abbildung 90 ist jedoch eine weitere Eigenheit des Signals zu erkennen: Auch auf dem Scheitelpunkt des Peaks finden sich Spikes. Nur durch den starken Rückfluss der Pumpen ist dies nicht zu erklären. Bei diesem Prototyp sind der Mischkanal und der Detektor mit einem durchsichtigen Klebeband als Abdeckung versehen, welches eine hohe Elastizität aufweist. Abbildung 91 zeigt die Detektorzelle mit der elastischen Abdeckung. Wird der Druck während des Pumphubes größer, weitet sich die Abdeckung aus. Während der Pumppulse konnte eine Bewegung der Oberfläche des Kanals beobachtet werden. In diesem Fall wird der Kanal des Detektors und somit der Lichtweg im Medium während eines Pumphubes länger. Der Absorptionswert wird größer. Dieser Effekt ist von der absoluten Höhe des Signals abhängig und überlagert die Spikes während der Arbeitsphase der Pumpen. Hierin liegen die Ursache für die Spikes während des Maximums des Peaks und der Grund dafür, dass der Umschlag von positiven Spikes auf der steigenden Flanke des Peaks zu negativen Spikes auf der fallenden Flanke nicht im Maximum des Peaks erfolgt, wie es durch den Rückfluss zustande kommen würde.

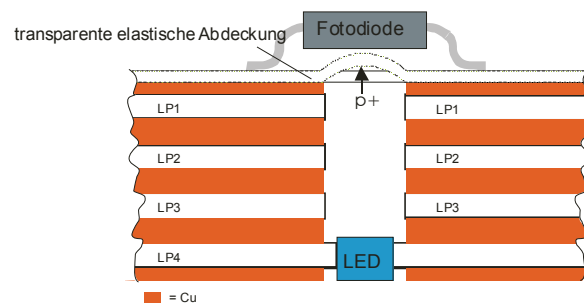


Abbildung 91: Bewegliche Abdeckung der Detektorzelle

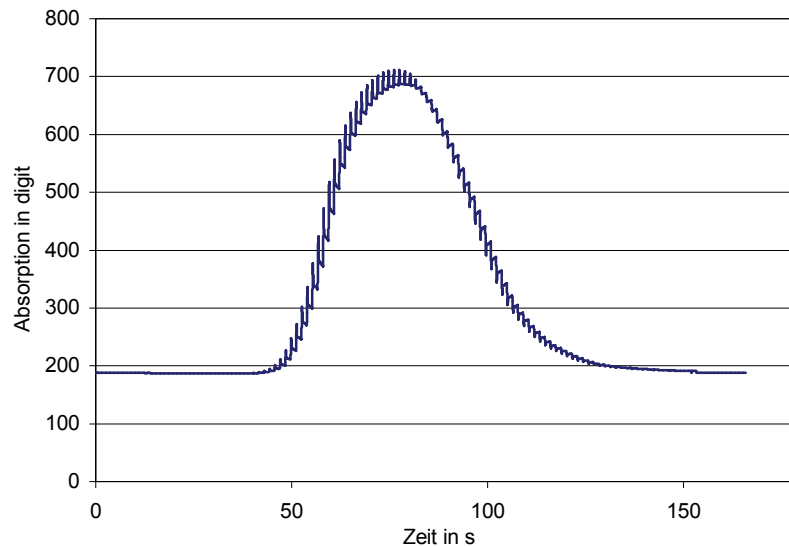


Abbildung 92: Emulierte Peakform mit hohem Rückfluss und beweglicher Abdeckung

Mit Hilfe einer Berechnung soll versucht werden, die oben genannten Ursachen zu überprüfen. Die Kontrolle soll durch visuellen Vergleich der Peakform erfolgen. Dazu werden die geglätteten Rohwerte des Peaks aus Abbildung 90 verwendet und eine Flussgeschwindigkeit emuliert, die aus einem schnellen Vorwärtsfluss, gefolgt von einem schnellen Rückwärtsfluss für  $1/10$  der Periodendauer und anschließend einem langsamen Rückwärtsfluss für  $9/10$  der Periodendauer besteht. Dieser Signalform wird ein Wert überlagert, welcher von der Strömungsgeschwindigkeit und der absoluten Höhe des Peaks abhängig ist. Dies entspricht dem Effekt einer geschwindigkeitsabhängigen (längenveränderlichen) Messzelle. Rein visuell kommt der emulierte Signalverlauf in Abbildung 92 der Peakform aus Abbildung 90 nahe, so dass diese Theorie als durchaus gültig eingeschätzt werden kann. Die Spikes auf der ansteigenden Seite sind jedoch in der Berechnung größer als in der Realität. Die Ursache dafür kann nicht eindeutig identifiziert werden.

Aufgrund der Verschleppung und des geschwindigkeitsabhängigen Messsignals kann diese Peakform nicht für eine Messung genutzt werden. Die Abdeckung der Messzelle ist fest zu gestalten (vgl. Kapitel 6.1.4) und der Rückfluss der Pumpen muss minimiert werden (vgl. Kapitel 6.1.1.2). Die Prototypen der nächsten Iteration berücksichtigen dies und zeigen demzufolge dieses ungeeignete Verhalten nicht mehr.



*Peak 2: Peakform bei Kanalquerschnitt  $1,2\text{ mm} \cdot 0,67\text{ mm}$ ,  $200\mu\text{l/min}$  Flow*

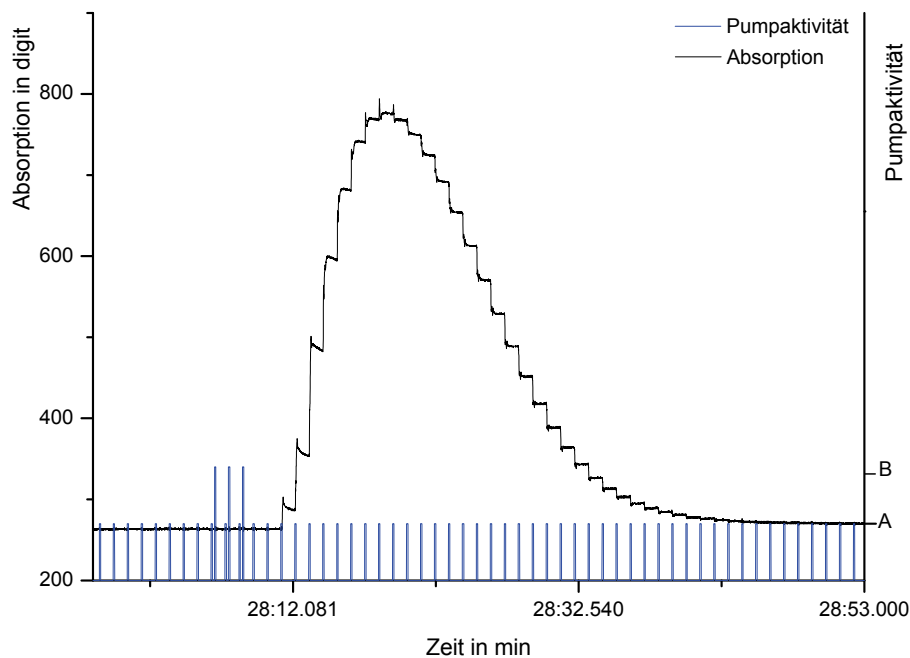


Abbildung 93: Peakform Kanalquerschnitt  $1,2\text{ mm} \cdot 0,67\text{ mm}$ , Fließgeschwindigkeit ca.  $200\text{ }\mu\text{l/min}$

Abbildung 93 zeigt einen bei einer Konzentration von  $4\text{ mM}$  bei einem Kanalquerschnitt von  $1,2\text{ mm} \cdot 0,67\text{ mm}$  aufgenommenen Peak. Die Flussrate beträgt ca.  $200\text{ }\mu\text{l/min}$ . Bereits sechs Sekunden nach dem Beginn der Injektion erreicht der Peak den Detektor. Die Gesamtdauer beträgt  $30\text{ s}$ . Die Basislinie wird fast wieder erreicht, d.h. es gibt nur geringe Verschleppungen. Peakform und -länge entsprechen einer normalen FIA. Aufgrund der pulsierenden Pumpen ist eine Treppenform zu erkennen. Die sehr steilen Spikes, wie sie in Abbildung 90 zu sehen sind, sind nicht mehr vorhanden. Der Rückfluss der Pumpen ist wesentlich geringer. Auf der steigenden Flanke erkennt man mit jedem Pumphub einen Sprung des Signals. Dieser hat eine Überhöhung und fällt dann langsam ab. Die Rate des Abfalls sinkt mit der Höhe des Signals. Das Messsignal ist am Scheitelpunkt des Peaks in den Pumppausen nicht veränderlich. Dieser Abfall ist damit zu erklären, dass dunklere Flüssigkeit in den Detektor gepumpt wird und im Detektor dann eine Verdünnung durch Diffusion erfolgt. Diese läuft bei einem großen Konzentrationsgradienten schneller ab, daher der größere Abfall beim steileren Konzentrationsanstieg. Der Signalverlauf auf der fallenden Flanke ist treppenförmig. In den Pumppausen ist er nicht veränderlich. Diese Peakform kann als geeignet für Messungen eingestuft werden. In einer weiteren Iteration wird versucht, die Länge des Peaks weiter zu reduzieren und damit eine höhere Samplerate zu erreichen.

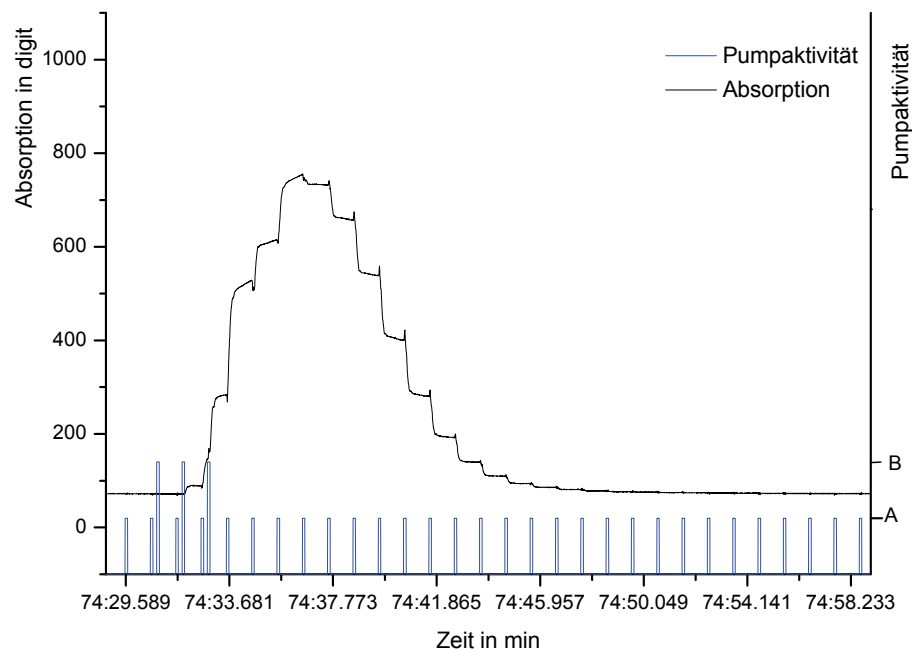
Peak 3: Peakform bei Kanalquerschnitt  $1,2 \text{ mm} \cdot 0,21 \text{ mm}$ ,  $200 \mu\text{l}/\text{min}$  FlowAbbildung 94: Peakform Kanalquerschnitt  $1,0 \text{ mm} \cdot 0,21 \text{ mm}$ , Fließgeschwindigkeit ca.  $200 \mu\text{l}/\text{min}$ 

Abbildung 94 zeigt das Messsignal nach dem letzten Optimierungsschritt des Mischkanals, der nun flacher ist und einen Querschnitt von  $1 \text{ mm} \cdot 0,21 \text{ mm}$  hat. Die Pumpen arbeiten mit ca.  $200 \mu\text{l}/\text{min}$ . Auffällig ist, dass der Peak sehr kurz ist. Bereits 3 s nach dem Beginn der Injektion, noch mit dem letzten Pumphub der Probenpumpe, erreicht der Peak den Detektor. Nach 15 s ist die Basislinie wieder erreicht und der Peak beendet. Durch die kurze Verweilzeit in der Anlage ist eine sehr hohe Messwiederholfrequenz möglich. Der Verlauf des Signals ist treppenförmig im Takt der Pumpen. Bei dieser Messung ist auf der steigenden Flanke des Peaks in den Pumppausen ein Anstieg sichtbar. Auf der fallenden Flanke ist ein kurzer Spike zu erkennen, gefolgt von einem Abfall der Absorption. Die Ursache dieses Phänomens ist, dass die Mischung im Reaktionskanal noch nicht abgeschlossen ist. Werden Reagenz und Probe der gleichen Konzentration extern gemischt und in die Anlage gegeben, steigt das Signal exakt treppenförmig im Takt der Pumpen. In den Pumppausen ist kein Anstieg zu erkennen. Wird die extern gemischte Flüssigkeit in einen Strom aus Wasser in der gleichen Weise injiziert wie bei der Messung, so treten diese Effekte in ähnlicher Weise auf. Der einzige Unterschied liegt darin, dass in der Pumppause auf der ansteigenden Seite des Peaks kein Anstieg auftritt. Dies weist darauf hin, dass die Mischung und die chemische Reaktion noch nicht abgeschlossen sind. Videoaufnahmen des geöffneten Detektors belegen diese Annahme. Die Flüssigkeit, die in den Detektor fließt, hat keine homogene Färbung. Erst im Detektor erfolgt eine Homogenisierung. Dazu trägt auch die Änderung des Strömungsprofils bei. Während der Kanal flach und rechteckig mit einer Querschnittsfläche von  $0,21 \text{ mm}^2$  ist, ist der Detektor kreisförmig mit  $0,78 \text{ mm}^2$  Querschnittsfläche, d.h. hier kommt es zu einer starken Änderung der Fluidgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Umlenkung der Richtung um  $90^\circ$ . Im Detektor werden dadurch Sekundärströmungen erzeugt, die eine weitere Vermischung bewirken. Diese

Mischung und die damit einhergehende chemische Reaktion mit Farbänderung kann durch den Anstieg bzw. Abfall der Absorptionskurve in den Pumpspausen beobachtet werden. Die kurzen Spikes zu Beginn der Pumpphase sind auf das Verhältnis des Detektorvolumens zum Pumphub zurückzuführen. Das Volumen des Detektors beträgt  $1,57 \mu\text{l}$ , die Pumpe fördert bei einem Pumphub ca.  $3 \mu\text{l}$ . Es wird also Flüssigkeit, die eine andere Färbung hat, schnell durch den Detektor befördert. Dies ist als kurzer Spike von ca. 35 ms Länge zu erkennen.

Peak 4: Peakform bei Kanalquerschnitt  $1,2 \text{ mm} \cdot 0,21 \text{ mm}$ ,  $100 \mu\text{l}/\text{min}$  Flow

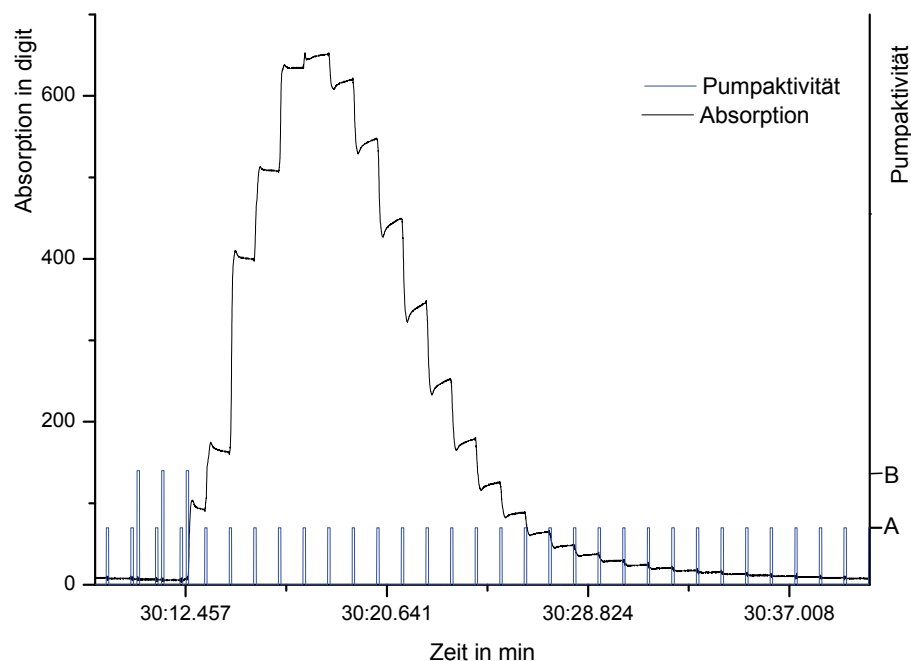


Abbildung 95: Peakform Kanalquerschnitt  $1,0 \text{ mm} \cdot 0,21 \text{ mm}$ , Fließgeschwindigkeit ca.  $100 \mu\text{l}/\text{min}$

Durch Verringern der Fließgeschwindigkeit kann man die oben genannten Effekte abmildern. Dadurch erhöht sich die Verweildauer im Mischkanal, was zu einer besseren Mischung und zu einer vollständigen Reaktion führt. Wird der Pumphub ungefähr so groß wie das Volumen des Detektors, so treten auch die Spikes nicht mehr auf. Ein Peak bei verringerter Fließgeschwindigkeit von ca.  $100 \mu\text{l}/\text{min}$  ist in Abbildung 95 dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Spikes nicht mehr vorhanden sind und dass sich nun der Anstieg in den Pumpspausen gegenüber Abbildung 94 umgekehrt hat, d.h. auf der steigenden Flanke ist ein Abfall und auf der fallenden Flanke ein Anstieg zu erkennen. Diese Anstiege sind auf einen Rückfluss in der Pumpe zurückzuführen. In der Pumppause fließt Flüssigkeit, die den Detektor bereits passiert hat, langsam wieder zurück. So befindet sich auf der steigenden Flanke des Peaks hinter dem Detektor die klarere Flüssigkeit, es kommt zu einem Abfall des Signals. Auf der fallenden Flanke befindet sich die dunklere Flüssigkeit hinter dem Detektor. Gelangt diese Flüssigkeit wieder in den Detektor, steigt der Absorptionswert. Werden die Pumpen mit geringerer Leistung betrieben, so ist auch der Rückfluss größer. Das bedeutet, dass die Pumpen auch mit Hinblick auf den Rückfluss weiter zu optimieren sind. Dies ist in Kapitel 6.1.1.2 beschrieben.

Die Untersuchungen des Einflusses der optimierten Pumpen auf das Verhalten in der Mikro-FIA sind in weiterführenden Arbeiten durchzuführen.

Die letzte Optimierung des Detektors und der Reaktionsstrecke führt zwar zu sehr kurzen Peaks und einer sehr schnellen Wiederholrate, ist jedoch unter dem Gesichtspunkt der Mischung kritisch zu betrachten. Die Peaks sind dennoch für eine Messung geeignet, da dieses Verhalten genau reproduzierbar ist.

#### 9.4.2 Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Peakhöhe

In diesem Kapitel soll in einem einfachen Versuch der Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Peakhöhe untersucht werden.

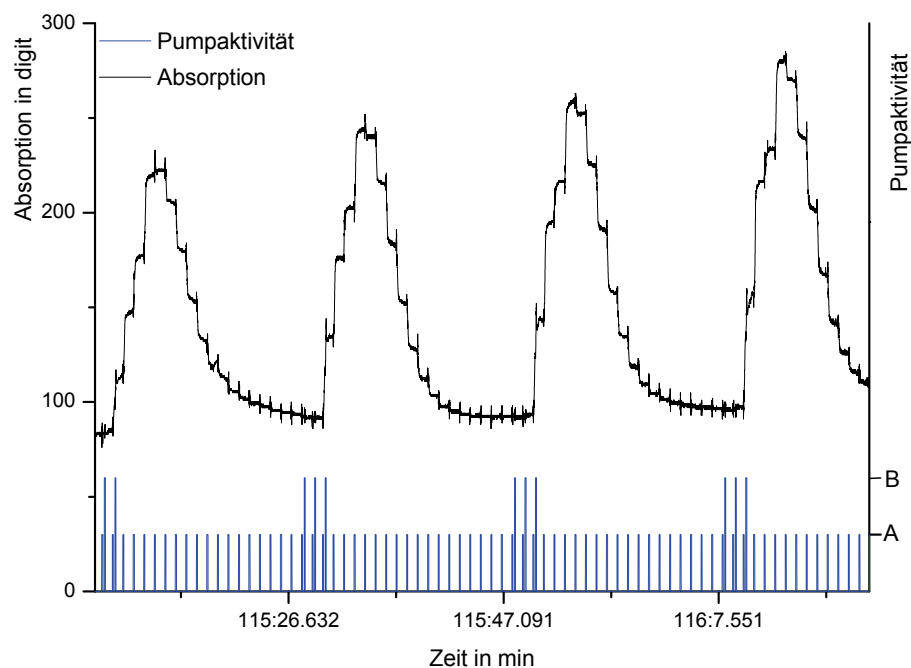


Abbildung 96: Einfluss der Fließgeschwindigkeit auf die Peakhöhe

In Abbildung 96 wird ein Effekt deutlich, der aus der Theorie der FIA abzuleiten ist. Das Probenvolumen hat einen direkten Einfluss auf die Peakhöhe. Im dargestellten Versuch wird die Fließgeschwindigkeit dadurch erhöht, dass die Druckdifferenz über den Ein- und Ausgang der Probenpumpe kontinuierlich verringert wird. Da die Pumprate vom Gegendruck abhängig ist, wird hier die Fließgeschwindigkeit erhöht und damit das injizierte Volumen vergrößert. Die Peakhöhe folgt dieser Vergrößerung unmittelbar. Das bedeutet für die Messungen mit der Mikro-FIA, dass die Präzision der Messungen nur so hoch wie die Wiederholgenauigkeit der Pumpen sein kann, da es sich um ein vergleichendes Verfahren handelt. Alle Parameter, die einen Einfluss auf die Pumprate haben (wie Differenzdruck, Fließwiderstand, Pumpleistung etc.), müssen so konstant wie möglich gehalten werden.

### 9.4.3 Einschwingverhalten der Messsignale

Ein Effekt, der bei den Versuchen zur Charakterisierung der Mikro-FIA auffällt, besteht in einem deutlichen Einschwingverhalten der Peakhöhe.

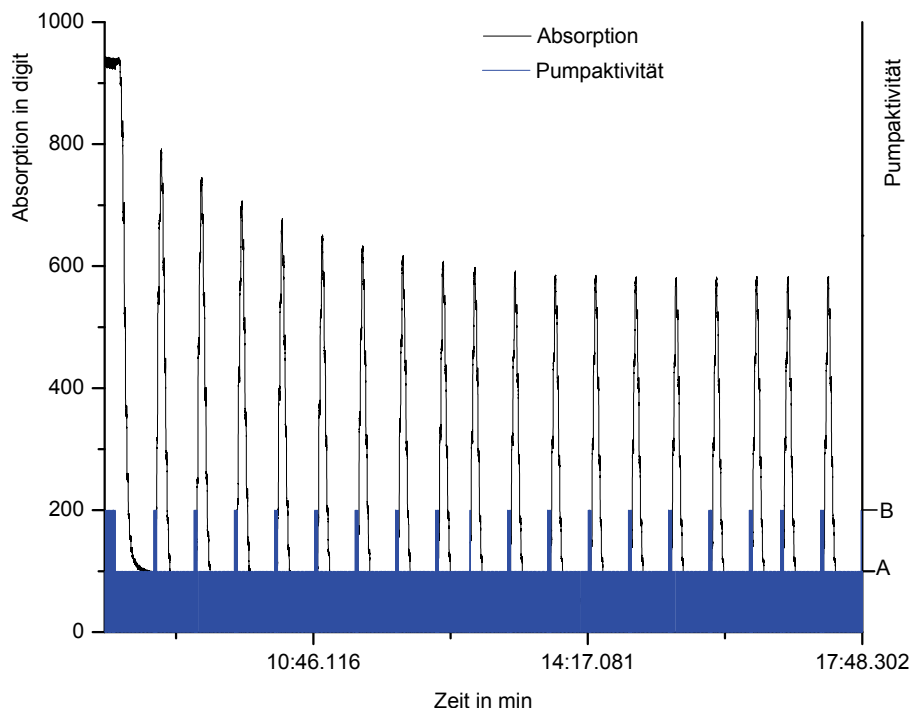


Abbildung 97: Einschwingen der Peakhöhe

Abbildung 97 zeigt diesen Effekt beim Prototyp der letzten Optimierungsstufe der Injektionsstelle und des Mischkanals (vgl. Kapitel 6.1.2 und Kapitel 6.1.3). Die Messung verläuft nach folgendem Schema: Zuerst werden die Reagenz- und die Probenpumpe eingeschaltet und die Probe wird angesaugt, bis eine maximale Absorption erreicht ist. Danach wird das Muster für die Injektion eingeschaltet. In diesem Fall arbeitet die Reagenzpumpe ständig, die Probenpumpe injiziert alle 30 s drei aufeinanderfolgende Pumphübe. Dabei entsteht der in Abbildung 97 aufgetragene typische Signalverlauf. Die Peakhöhe sinkt kontinuierlich, bis sie nach ca. zehn Messungen konstant bleibt. Dies ist für eine schnelle Messung hinderlich. Der Grund hierfür liegt im Rückfluss der Probenpumpe. Die Injektionsstelle ist so gestaltet, dass sie direkt über dem Ausgangsventil der Probenpumpe liegt (vgl. Kapitel 6.1.2). Durch einen geringen Rückfluss strömt Reagenz in das Ausgangsventil der Probenpumpe. Beim nächsten Pumphub wird also eine Mischung aus Reagenz und Probe in den Kanal injiziert. Die Konzentration des Analyten in dieser Mischung ist nicht so hoch wie in der reinen Probe. Eine geringere Peakhöhe ist die Folge. Erst nach ca. zehn Messungen ist ein Gleichgewicht zwischen Vorwärts- und Rückfluss erreicht. Wird die Zeit zwischen den Injektionen verkürzt, so verkürzt sich auch die Zeit bis zum Einschwingen und die Peakhöhe wird größer. Dieses Verhalten ist nur dann für Messungen akzeptabel, wenn bis zur Aufnahme des Messwertes der Gleichgewichtszustand abgewartet wird, d.h. die Peakhöhe nicht mehr fällt. Eine weitere Optimierung der Injektionsstelle ist unbedingt erforderlich, damit eine schnellere Messung

möglich wird. Die Nutzung eines aktiven Ventils wäre an dieser Stelle hilfreich. Dieses steht in der gewählten Technologie jedoch nicht zu Verfügung. Untersuchungen zur Verbesserung des Einschwingverhaltens einhergehend mit der Entwicklung eines aktiven Ventils sind in weiterführenden Arbeiten durchzuführen.

#### **9.4.4 Bestimmung des Dispersionskoeffizienten**

Der Dispersionskoeffizient ist das Verhältnis aus der Konzentration des Stoffes bei der Injektion zur maximalen Konzentration des Stoffes am Detektor (vgl. Kapitel 2.1) und wird bei FIA-Manifolds oft als Parameter für die Klassifizierung der Anlagen angegeben. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung (1). Dabei gilt: Je kleiner der Dispersionskoeffizient ist, umso größer ist die Empfindlichkeit der Detektion. Die Bestimmung des Koeffizienten erfolgt im vorliegenden Fall bei einer Konzentration des Analyten von 2,5 mM  $\text{Fe}^{3+}$  und der Reagenzkonzentration von 30 mM  $\text{SCN}^-$ . Für die Messung der Ausgangskonzentration werden Analyt und Reagenz extern gemischt und dann dem Detektor zugeführt. Die Messung der maximalen Peakhöhe wird einer für die Kalibrierung aufgenommenen Messung (vgl. Kapitel 9.4.7) entnommen. Der Dispersionskoeffizient für den Prototyp der letzten Optimierungsstufe bei einer Fließgeschwindigkeit von ca. 200  $\mu\text{l}/\text{min}$  beträgt 1,3. Dies ist im Bereich der geringen Dispersionskoeffizienten angesiedelt und für Messungen von geringen Konzentrationen geeignet.

#### **9.4.5 Die Bewertung der Basislinie**

Die Basislinie ist der Messwert des Detektors, der sich beim Pumpen der Trägerflüssigkeit, in unserem Fall das Reagenz, einstellt. Nach Durchgang eines Peaks muss dieser Wert wieder erreicht werden. Eine Drift in der Basislinie deutet daraufhin, dass es Verschleppungen von vorherigen Messungen gibt. Wie in Abbildung 99 zu sehen, wird der Ausgangswert exakt wieder erreicht. Der Mischkanal ist demnach so gestaltet, dass es zu keiner Verschleppung zwischen den Messungen kommt. Die Konstanz der Basislinie kann somit als sehr gut bewertet werden.

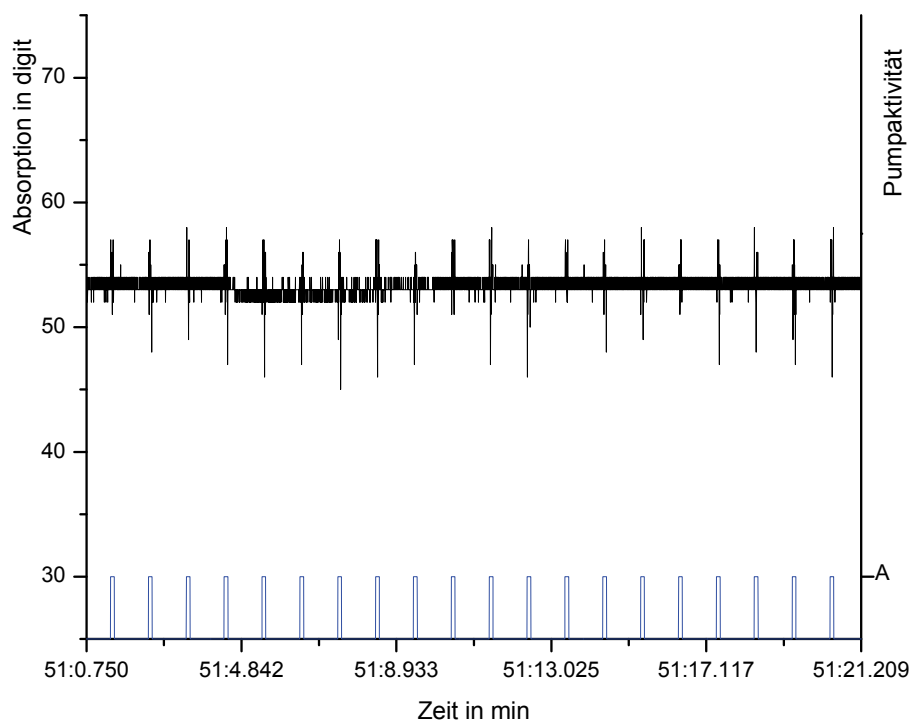


Abbildung 98: Absorptionswert beim Pumpen des Trägers (Basislinie)

Der Verlauf der Basislinie beim Pumpen einer klaren Flüssigkeit ist in Abbildung 98 dargestellt. Es fällt dort ein Rauschen auf. In den Pumppausen beträgt dieses lediglich  $\pm 1$  digit. Während die Pumpen bestromt werden (vgl. Kurve Pumpaktivität), ist ein deutlicher Anstieg des Rauschens auf bis zu  $\pm 5$  digit zu erkennen. Die Ursache dafür sind Störungen, die auf elektromagnetischem Wege in das Signal gelangen. Ein strömungsabhängiges Rauschen des Detektors liegt nicht vor. Schaltungstechnische Maßnahmen, die das Rauschen reduzieren, sind in Kapitel 6.2.1.7 beschrieben. Eine weitere Reduzierung ist mit erhöhtem Aufwand möglich, wird aber nicht durchgeführt, da das Rauschen bereits  $< 1\%$  vom Messbereich ist.

#### 9.4.6 Reproduzierbarkeit

Bei der Untersuchung der Qualität eines Verfahrens der analytischen Chemie wird der Begriff der Wiederfindungsrate definiert. Dabei werden Proben mit bekannter Konzentration wiederholt vermessen und die Abweichung vom wahren Wert ermittelt. Die [DIN V ENV ISO 13530] beschreibt dabei sowohl Verfahren zur Ermittlung der Wiederfindungsrate in einem Labor als auch Vergleichsverfahren zwischen verschiedenen Laboren. Dieser Aufwand soll hier nicht betrieben werden, da bei dieser Arbeit die Technologie im Vordergrund steht und nicht das analytische Verfahren. Es soll anhand eines einfachen Versuches gezeigt werden, welche Konstanz die Messwerte einer Probe bei wiederholter Messung besitzen.

In einem Versuch wird eine Probe mit der Konzentration von  $10 \text{ mM Fe}^{3+}$  mehrfach hintereinander nach dem Ablauf des Einschwingvorganges (vgl. Kapitel 9.4) vermessen. Die Peakhöhe und die Peakfläche werden ermittelt und verglichen.



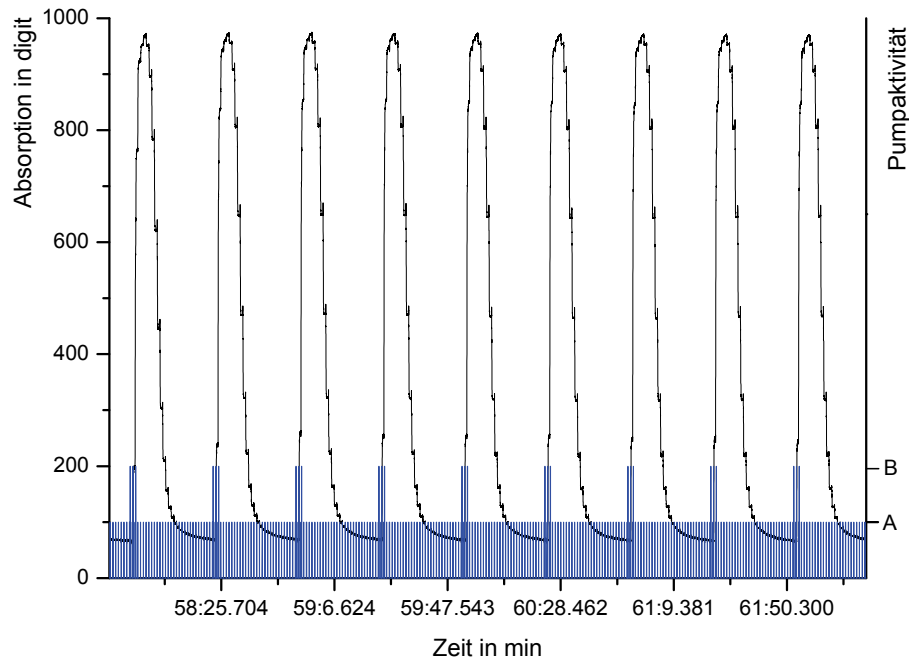


Abbildung 99: Messwerte des Reproduzierbarkeitsversuches

Einige Peaks des Reproduzierbarkeitsversuches sind in Abbildung 99, die Messwerte sind in Tabelle 9 dargestellt. Für die Ermittlung der Werte wird das Auswertungsprogramm (siehe Anhang A.1) genutzt. Dabei werden die Cursor auf den Beginn der Peaks platziert und das Maximum und die Fläche per Berechnungsfunktion ermittelt, d.h. in die Berechnung der Peakfläche gehen auch das Rauschen und die Drift der Basislinie mit ein. Berechnungsverfahren, die den langen Abfall des Peaks und die fast gerade Basislinie nicht mit einbeziehen, würden noch konstantere Messwerte liefern. Das Berücksichtigen des gesamten Peaks stellt jedoch eine einfache Möglichkeit zur reproduzierbaren manuellen Platzierung der Berechnungsgrenzen dar.

Nach dem Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz (vgl. Gleichung (16)) ist die Extinktion proportional zur Konzentration. Die Extinktion wird nach Gleichung (25) berechnet.

$$E = \lg \frac{I_0}{I} \quad (25)$$

Dabei ist  $I_0$  die abgestrahlte und  $I$  die empfangene Lichtintensität. Bei den vorliegenden Messungen wird die empfangene Lichtintensität beim Pumpen einer klaren Flüssigkeit (also der Wert der Basislinie) als abgestrahlte Intensität genutzt. Zur Berechnung der Peakfläche wird der aktuelle Wert der Extinktion mit der Zeitdifferenz zum Nachbarwert multipliziert und diese Werte von Peakanfang bis Peakende aufsummiert (numerische Integration).

In der durchgeführten Messung mit 10 mM  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration zeigt sich sowohl bei den Peakhöhen als auch bei den Peakflächen eine sehr gute Reproduzierbarkeit. Die zehn vermessenen Peaks variieren in der Höhe um +1,6 % und –1,9 %, die Flächen variieren um +1,9 % und –1,8 %. Beide Werte stimmen in etwa mit der Variation des Pumpvolumens aus Kapitel 9.3 überein. Der Zusammenhang zwischen Pumpvolumen und Peakhöhe bzw.

Peakfläche ist aus der Theorie zur Fließinjektion bekannt [vgl. RH88], deshalb bestätigen diese Werte die Erwartungen.

Die hier ermittelte Reproduzierbarkeit erreicht noch nicht den Wert von stationären Laboranlagen, ist aber für portable Messungen geeignet. Damit konnte bewiesen werden, dass in der fluidischen Leiterplattentechnologie eine genaue Analytik möglich ist. Durch weitere Verbesserungen, die die Reproduzierbarkeit des Pumpvolumens betreffen, könnte die Reproduzierbarkeit noch weiter optimiert werden.

Tabelle 9: Peakhöhen und -flächen des Reproduzierbarkeitsversuches

Peak-Nummer	Peakhöhe Extinktion	Peakfläche Extinktion · s
1	1,31048089	7,75043
2	1,31005574	7,908
3	1,32735893	8,051135
4	1,30060401	7,9706122
5	1,3175517	7,92204022
6	1,29975078	7,895831
7	1,29932353	7,879276
8	1,29889587	7,907591
9	1,28176209	7,8799737
10	1,28133358	7,879276

#### 9.4.7 Kalibrierung der FIA

Bei der Konzentrationsbestimmung mittels einer FIA handelt es sich um ein vergleichendes Verfahren. Es werden die Messwerte von Proben mit bekannter Konzentration mit denen von Proben mit unbekannter Konzentration verglichen. Dazu muss eine Kalibriermessung durchgeführt werden, die je nach Anforderung an die Genauigkeit der Messung in regelmäßigen Abständen wiederholt werden muss.

Für die Kalibrierung der Mikro-FIA werden die Peakhöhe und die Peakfläche von Proben mit bekannter Konzentration 3-mal vermessen und der Mittelwert gebildet. Diese Werte werden in einem Diagramm über der Konzentration aufgetragen. Wie im vorherigen Unterkapitel wird auch hier das Maximum der Extinktion als Peakhöhe und das Ergebnis der numerischen Integration der Extinktionswerte als Peakfläche verwendet.

Der Zusammenhang ist nach dem Bouguer-Lambert-Beer-Gesetz in einem weiten Bereich linear und geht dann in eine Sättigung über (vgl. Kapitel 6.1.4). Ab einer Konzentration von 10 mM treten Abweichungen von der Linearität auf. Der Messbereich der FIA-Anlagen ist der lineare Bereich.

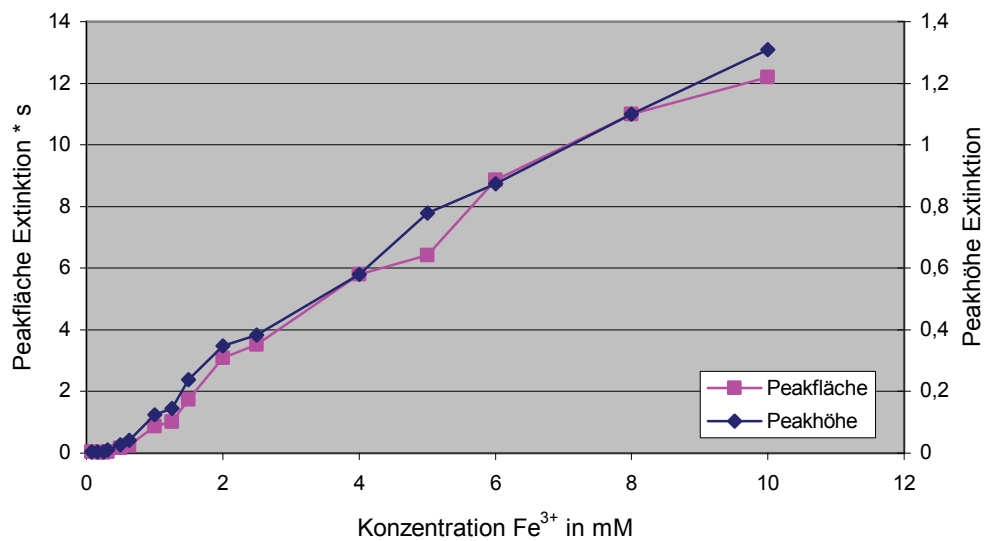


Abbildung 100: Kalibrierkurve

Eine aufgenommene Kalibrierkurve ist in Abbildung 100 dargestellt. Die für diese Messung verwendeten 17 Analyt-Konzentrationen liegen im Bereich von 0,078125 mM bis 10 mM und wurden durch Verdünnen aus einer 0,1 molaren Eisen(III)-Sulfat-Lösung hergestellt. Das verwendete Reagenz ist eine 30 mM Lösung NaSCN. Der Messablauf ist für alle Messwerte aus dieser Kalibrierreihe identisch. Zuerst wird die Probe angesaugt, bis sich ein Maximum einstellt, dann wird das Pumpmuster für die Injektion eingestellt. Hier werden nach jeweils 30 s drei Pumphübe der Probe injiziert. Danach wird zehn Peaks gewartet und der 11., 12. und 13. in Höhe und Fläche mit dem im Anhang A.1 beschriebenen Programm ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 100 dargestellt. Es ist ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Messwert in einem Bereich von 0,25 mM bis 10 mM für die Peakfläche und die Peakhöhe zu erkennen. Im Bereich von 0,078125 mM bis 0,3 mM ist ein Messsignal zu erkennen, jedoch sind die Messwerte für die Konzentrationen 0,078125 mM, 0,15625 mM und 0,25 mM fast identisch, so dass dieser Bereich nicht für die Messung herangezogen werden kann.

Diese Kalibriermessung besteht bewusst aus vielen Messwerten, damit eine Evaluierung der Kurvenform möglich ist. Man kann erkennen, dass die Kalibrierung nicht ideal linear ist. Dies kann auf Messungenauigkeiten der Mikro-FIA, aber auch auf Fehler in den Kalibrierlösungen zurückgeführt werden. Die hier angefertigten Proben mit bekannter Konzentration sind selbst aus einer 0,1-molaren Stammlösung Eisen(III)-Sulfat hergestellt. Dabei wurde sorgfältig und unter Nutzung einer Präzisionspipette gearbeitet. Dieses manuelle Verfahren ist jedoch fehlerbehaftet. Die Nutzung von standardisierten Lösungen oder eine Vergleichsmessung mit anderen Verfahren wurde nicht durchgeführt, da in dieser Arbeit das mikrofluidische System im Vordergrund steht.

### 9.4.8 Betrachtungen zur Empfindlichkeit

Bei Verfahren der analytischen Chemie wird oft die maximale Empfindlichkeit, d.h. die minimale Konzentration des Stoffes, die nachgewiesen werden kann, angegeben. Ein Wert, der dabei häufig benutzt wird, ist die Nachweisgrenze. Hierbei handelt es sich um die Konzentration des zu detektierenden Stoffes, die unter Zugrundelegung einer definierten Irrtumswahrscheinlichkeit in der Probe erkannt werden kann. An dieser Grenze ist noch keine quantitative Aussage möglich [Gün94 und DIN V ENV ISO 13530]. Die Nachweisgrenze wird bei Verfahren zur Detektion von Stoffen oft als Charakteristik zum Vergleich von verschiedenen Verfahren herangezogen [KS56]. Im vorliegenden System hängt die Grenze vom gewählten Reagenz, vom Dispersionskoeffizienten und vom Detektor ab. Für die Bestimmung der Nachweisgrenze sind mehrere Verfahren möglich, so kann z.B. das Signal-Rausch-Verhältnis, eine visuelle Beurteilung der Blindwerte, die Kalibriermethode nach EURACHEM [EUR02] oder das Verfahren nach [DIN 32645] angewendet werden. Das vorliegende System ist nicht auf die maximale Empfindlichkeit optimiert. Das könnte durch die Verlängerung des Lichtweges des Detektors und die Erhöhung der Verstärkung des Fotoempfängers erreicht werden, wie Versuche belegen.

Die Nachweisgrenze für dieses System soll nach dem Kalibriergeraden-Verfahren nach [DIN 32645] ermittelt werden. Das Leerwerte-Verfahren der gleichen Vorschrift kann nicht zur Anwendung kommen, da dabei die Peakhöhen oder -flächen einer Leerprobe zu vermessen sind. Die Messungen mit Leerproben ergeben jedoch keine auswertbaren Messwerte. Nach [KS56] ist ein analytisches Verfahren in der Empfindlichkeit nicht optimal, wenn man bei Blindwerten kein Messsignal erhält, d.h. um die maximale Empfindlichkeit dieser Mikro-FIA zu erreichen, bedarf es noch einer weiterer Optimierung. Dies kann Bestandteil von nachfolgenden Forschungsarbeiten sein.

Für die Berechnung der Nachweisgrenze nach [DIN 32645] unter Verwendung der Werte für die Kalibriergeraden gilt folgende Formel:

$$x_{NG} = s_{X0} \cdot t_{f;\alpha} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (26)$$

Dabei sind:

- $s_{X0}$  = Verfahrensstandardabweichung
- $t_{f;\alpha}$  = Quantil der T-Verteilung
- $m$  = Anzahl der Messungen an der einzelnen Analyseprobe
- $n$  = Anzahl der Kalibrierwerte
- $\bar{x}$  = Arithmetisches Mittel der Gehalte aller Kalibrierproben
- $Q_x$  = Summe der Abweichungsquadrate von  $x$  bei der Kalibrierung

Aus den zehn kleinsten Werten der Kalibrierung und unter Ausschluss von Ausreißern kann für die Nachweisgrenze unter Nutzung der Peakhöhen der Wert von 0,098 mM und für die Peakflächen 0,14 mM ermittelt werden. Diese Werte liegen weit über den Werten, die von konventionellen Anlagen erreicht werden. Dies liegt an der fehlenden Empfindlichkeit der Detektorzelle und an der großen Streuung der Messwerte im Bereich um die Auflösungsgrenze. Die Empfindlichkeit ist hier jedoch nicht das Optimierungsziel und kann durch Maßnahmen wie z.B. das Verlängern des Lichtweges, die Erhöhung der Empfindlichkeit und der Auflösung des Detektors sowie durch die Erhöhung der eingestrahlten Lichtmenge erheblich gesteigert werden.

## 9.5 Auswertung der Charakterisierung

Die durchgeführten Charakterisierungen zeigen deutlich, dass mit den Prototypen in Laborbedingungen bereits eine Detektion von  $\text{Fe}^{3+}$  im Konzentrationsbereich von 0,25 mM bis 10 mM mit einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 1,8 \%$  durchführbar ist. Dies ist ein für die Umweltanalytik im Feldeinsatz akzeptabler Bereich.

Es wird besonders bei der Charakterisierung der Pumpen deutlich, dass die Ergebnisse schwer zu bewerten sind, da die vorhandenen Messeinrichtungen an der Auflösungsgrenze und unter nicht optimalen Umgebungsbedingungen betrieben werden. So mussten die Messungen des Pumphubvolumens mittels des Laserwegmesssystems verworfen werden, da die Diskrepanz zu den Messungen mit der Präzisionswaage zu groß ist. Als Ursachen für diese Diskrepanz werden die Benetzung des Messgefäßes und die nicht schwingungsgedämpfte Lagerung des Messsystems angenommen. Genauen Aufschluss darüber können nur Messungen unter optimalen Bedingungen oder mit Referenzmesssystemen liefern.

Die durchgeführten Messungen an der Pumpe machen deutlich, dass die Konstanz der Pumprate beim Betrieb mit entgasten Flüssigkeiten bereits für die Messaufgabe ausreichend ist. Im Einsatz bei einer Vor-Ort-Messung hat man nicht die Möglichkeit, die Probe zu entgasen. Die Pumpen müssen für den Einsatz von realen Proben optimiert werden. Das betrifft sowohl die Blasentoleranz als auch die Toleranz gegenüber Partikeln. Optimierungsmöglichkeiten sind in Kapitel 6.1.1.2 beschrieben.

Ein weiteres Problem bei der Nutzung der Pumpen ist die Langzeitstabilität und die Lebensdauer. Die maximale Lebensdauer beträgt drei Monate, dies ist für ein Analysesystem zu gering, es sei denn, das Produkt ist als Wegwerfartikel ausgelegt. Die Langzeitstabilität der Pumprate ist ebenfalls kritisch. Bei den untersuchten Prototypen wurde zu Beginn eines jeden Messtages die Flussrate ausgemessen. Dabei ergaben sich von Tag zu Tag Abweichungen von bis zu 20 %. Das bedeutet für den praktischen Einsatz, dass jeden Tag eine Kalibrierung not-

wendig ist. Die Ursache für dieses Problem sind Ablagerungen am Ventilsitz (vgl. Kapitel 9.1), die durch eine Beschichtung desselben verhindert werden können.

Durch im Detektor verbleibende Blasen wird das Messergebnis stark verfälscht. Einzeln den Detektor passierende Blasen können erkannt und die Messung verworfen werden. Bleiben Blasen im Detektor, so ist das Ergebnis dauerhaft verfälscht. Dann müssen die Blasen durch manuelles Spülen entfernt werden. Optimierungsmöglichkeiten hierfür werden in Kapitel 7 erarbeitet. Die gesamte Anlage ist für den Einsatz für Vor-Ort-Messungen robuster zu gestalten. Dies betrifft sowohl die Pumpen als auch die Detektorzelle. Für die Messungen an den Prototypen im Laborbetrieb können entgaste Flüssigkeiten verwendet werden.

Die bei den Messungen vorgefundene Peakform entspricht der einer klassischen FIA. Allerdings sind die Kurven durch die stark pulsierenden Pumpen nicht glatt, sondern weisen Spikes zu den Zeitpunkten auf, an denen die Pumpen arbeiten. Diese Spikes können durch rechnerische Glättung der Kurve entfernt werden. Darauf wird bewusst verzichtet, um herauszufinden, wie diese Spikes zustande kommen und welchen Einfluss sie auf das Messsignal haben. Die Form der Spikes kann mit der Dynamik der Pumpe erklärt werden. Anstiege in den Pumpenpausen können durch Mischeffekte in der Detektorzelle oder durch einen Rückfluss der Pumpe erklärt werden. Man kann erkennen, dass mittels der Änderung der Pumpleistung und damit der Fließgeschwindigkeit diese Spikes beeinflusst werden können. Die wichtigste Erkenntnis aus den Messungen ist, dass die durch die pulsierend arbeitenden Pumpen aufgetretenen Spikes keinen negativen Einfluss auf das Messergebnis haben. Sowohl bei der Messung der Peakhöhen, bei denen immer das Maximum eines solchen Spikes genutzt wird, als auch bei der Messung der Peakflächen, bei der über alle Spikes eines Peaks integriert wird, kann keine große Variation des Messsignals festgestellt werden (vgl. die Reproduzierbarkeitsmessung in Kapitel 9.4.6). Man kann dadurch feststellen, dass die pulsierend arbeitenden Pumpen für eine solche Messaufgabe geeignet sind und sich die dadurch entstehenden charakteristischen Peakformen darüber hinaus zur Diagnose des Systems eignen. Fehler wie ein Rückfluss oder eine nicht abgeschlossene Durchmischung können anhand der Form diagnostiziert werden. Dies ist bei kontinuierlichem Fluss nicht möglich, so dass dies als Vorteil der pulsierend arbeitenden Pumpen angesehen werden kann.

Bei der Durchführung der Messungen mit der Mikro-FIA zeigt sich ein sehr langes Einschwingen der Peakhöhen. Erst nach dem zehnten Peak ändert sich die Höhe und die Fläche nicht mehr (vgl. Abbildung 97). Dieses Verhalten ist auf einen Rückfluss in die Injektionsstelle zurückzuführen. In das Volumen des Ausgangsventils, welches sich oberhalb der Ventilmembran befindet, strömt durch den Rückfluss der Pumpe und durch Diffusion Reagenz ein und verdünnt die Probe, was zu einer Abnahme der Peakhöhe führt. Die Pumpen sind dementsprechend auf einen geringeren Rückfluss zu optimieren. Maßnahmen hierfür sind bereits in Kapitel 6.1.1.2 beschrieben. Des Weiteren ist die Injektionsstelle zu optimieren, damit das Reagenz nicht mehr in die Probe gelangen kann. Ein aktives Ventil wäre hier vorteilhaft, ist

aber in der Leiterplattenfluidik der Universität Rostock noch nicht vorhanden und sollte in einer weiterführenden Arbeit entwickelt werden.

Die Auflösung und der Messbereich der aufgebauten Mikro-FIA kann in weiten Bereichen variiert werden. Dies ist z.B. durch Veränderungen an der Messzelle durch einen längeren Lichtweg möglich. Doch auch ohne konstruktive Änderungen kann durch Veränderung des injizierten Volumens, was durch längeres Ansteuern oder durch Erhöhung der Pumpleistung möglich ist, die Auflösung verändert werden. Wenn eine umfangreiche Kalibrierung durchgeführt wird, die diese Fälle mit aufnimmt, kann man während des Betriebes automatisch die optimale Injektionsmenge wählen. Dies ist für FIA-Anlagen eine Innovation und stellt eindeutig einen Vorteil des Aufbaus mit zwei individuell ansteuerbaren Pumpen dar.

Die Ansteuerelektronik der Mikro-FIA kann in folgenden Punkten optimiert werden: Die Erhöhung der Auflösung der Messwerterfassung würde zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit führen. Das Rauschen der Basislinie, welches aufgrund der schaltend betriebenen Pumpen zustande kommt, müsste weiter reduziert werden. Die vorhandene Einstellung der LED-Lichtintensität müsste um eine anpassbare Verstärkung für die Fotodiode erweitert werden. Eine Erhöhung der Verstärkung entspricht in etwa dem Verlängern des Lichtweges. Die Empfindlichkeit der Detektorzelle könnte auf diese Weise ohne einen neuen Aufbau gesteigert werden.

Die bestehende Mikro-FIA ist für den Einsatz für portable Messungen noch nicht robust genug. Dafür müssen einige Bestandteile optimiert werden. Ein Teil der Optimierungen ist bereits erarbeitet, aber noch nicht in Messungen mit der Mikro-FIA ausgewertet. Ein weiterer hochinteressanter Weg ist das Suchen nach Betriebsarten, bei denen die Imperfektionen der einzelnen Komponenten keine große Rolle spielen, es also auf die genauen Werte der Flussrate und der injizierten Probenmenge nicht ankommt. Es ist eine Betriebsart denkbar, bei der die injizierte Menge an Probe so groß ist, dass zu einem Zeitpunkt ein Überschuss an Probe vorliegt. Die erhaltene Peakform hätte zwei Maxima. Beim Einrichten einer konventionellen FIA ist dies der Anhaltspunkt dafür, dass das injizierte Volumen zu groß ist. Man nennt die auftretende Signalform Doppelpeak. Die Höhen der beiden Maxima sind weitgehend unabhängig von der Flussrate und von der injizierten Menge. Die Peakfläche kann dann als Messsignal nicht mehr verwendet werden, da sie auch in dieser Betriebsart eine Abhängigkeit von der injizierten Menge aufweist. Messungen in dieser Art und Weise können unabhängig von den Toleranzen der Pumpen durchgeführt werden. Die umfangreichen Optimierungen der Anlage sind dann nicht notwendig.





## 10 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Herstellung von fluidischen Mikrosystemen hat sich eine Reihe von Technologien etabliert. Die Nutzung der Leiterplattentechnologie für diese Systeme ist eher als exotisch anzusehen. Nur wenige Forscher auf der Welt nutzen diese Technologie in fluidischen Anwendungen. Dabei hat die Technologie den entscheidenden Vorteil, dass die Mikrosysteme preiswert und schnell hergestellt werden können. An der Universität Rostock hat man eine fluidische Leiterplattentechnologie entwickelt, in der bereits einige Einzelkomponenten (wie Pumpen und Sensoren) realisiert werden konnten. Mit dieser Forschungsarbeit ist nun der Beweis erbracht, dass man mit Hilfe dieser Technologie in der Lage ist, komplexe mikrofluidische Systeme herzustellen. In dieser Arbeit wird ein System zur Fließ-Injektions-Analyse zur quantitativen Bestimmung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen realisiert, welches monolithisch aufgebaut ist, d.h. die gesamte notwendige Fluidik (bestehend aus zwei Pumpen, einem Reaktionskanal und einem Detektor) ist in einem Stapel von vier Leiterplatten der Größe 50 mm · 50 mm untergebracht. Die benötigte Elektronik zur Ansteuerung der fluidischen Komponenten und zum Auslesen des Detektorsignals befindet sich auf der Außenseite des Stapels.

Die realisierte Mikro-FIA ist in der Lage,  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in einem Bereich von 0,25 mM bis 10 mM zu detektieren. Die Kalibrierung ist bis zum praktisch möglichen Maximum von 10 mM nahezu linear. Die Reproduzierbarkeit ist mit  $\pm 1,8 \%$  in einem für portable Systeme sehr guten Bereich. Diese Parameter lassen sich durch bestimmte Maßnahmen noch weiter verbessern. Dies ist jedoch nicht Ziel dieser Arbeit. Es sollte vielmehr demonstriert werden, dass mit Hilfe der fluidischen Leiterplattentechnologie solche Systeme hergestellt werden können.

Es hat sich gezeigt, dass die fluidische Leiterplattentechnologie zu Beginn dieser Forschungsarbeit nicht in der Lage war, komplexe monolithische fluidische Systeme mit einer akzeptablen Ausbeute herzustellen. Die Fertigungsausbeute für die Herstellung einer Pumpe lag bei nur 50 %. Aus diesem Grund ist in dieser Arbeit eine grundlegende Untersuchung der Füge-technologie durchgeführt worden, die zu dem Ergebnis führte, dass die Leiterplatten eine Abweichung von der Ebene und Dickentoleranzen aufweisen. Diese führen beim Verpressen zu Spannungen in der Klebnaht, die von einer wenige Mikrometer dicken Kleberschicht nicht aufgenommen werden können und letztlich zum Versagen der Klebnaht führen. Durch die Erwärmung der Leiterplatten beim Verpressen auf eine Temperatur, bei der diese in den weichelastischen Zustand übergehen (Glasübergangstemperatur), können die Spannungen eliminiert und die Leiterplatten passend gemacht werden. Durch diesen zusätzlichen Schritt ist es möglich, dauerhaft feste Klebeverbindungen mit einer sehr dünnen Kleberschicht herzustellen. Erst durch diesen in dieser Arbeit entwickelten Schritt ist die fluidische Leiterplattentechnologie der Universität Rostock in der Lage, wirtschaftlich und zuverlässig monolithische fluidische Systeme herzustellen.

In der vorliegenden Forschungsarbeit sind weitere Klebverfahren, die für bestimmte Anwendungen in der fluiden Leiterplattentechnologie interessant sind, entwickelt worden. So kann mit einem Klebverfahren auf der Basis von Zweikomponenten-Silikonklebstoff eine Verbindung der Leiterplatten erzielt werden, die gleichzeitig eine biokompatible Auskleidung der Hohlräume in der Leiterplatte herstellt. Einziger Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die Klebung der Polyimidfolie, die als bewegliches Element in allen aktiven fluidischen Komponenten vorhanden ist, nicht dauerhaft fest ist. Dies könnte durch eine Oberflächenbehandlung der Folie mittels Plasma verbessert werden. Weitere interessante neu entwickelte Klebverfahren auf der Basis von PSAs oder Lötstopplaminaten sind für spezielle Anwendungen in der Leiterplattenfluidik geeignet, da sie ausreichende Haftkräfte erzielen. Die Verarbeitung der PSAs ist dabei sehr komfortabel und schnell, während das Verfahren auf der Basis des Lötstopps eine hervorragende Strukturierbarkeit und eine nahtlose Integration in den Leiterplattenfertigungsprozess bietet. Diese neuen Klebverfahren können den Fügeprozess bei bestimmten Fluidiksystemen erheblich vereinfachen.

Ein solch komplexes System wie die hier vorgestellte Mikro-FIA wurde in der fluidischen Leiterplattentechnologie bisher noch nicht hergestellt. In dieser Arbeit ist nicht nur das System an sich (bestehend aus Elektronik und Fluidik) behandelt, sondern auch die Nutzer-schnittstelle. Es sind Programme sowohl für Windows PC als auch für PDA entstanden, die eine Bedienung des Systems einfach und komfortabel ermöglichen. Das PDA-Programm ist dabei für eine komfortable portable Messung im Feldeinsatz prädestiniert. Ein weiteres in dieser Arbeit erstelltes Programm dient der Offline-Datenauswertung. Damit ist es möglich, die Auswertung der Daten vorzunehmen, die von dem PDA- bzw. dem Windows-Programm aufgezeichnet werden. Mit diesen umfangreichen Programmen ist es möglich, das System komplett zu steuern und die Auswertung der Daten vorzunehmen. Die Nutzung des Systems für die praktische Anwendung wird dadurch deutlich vereinfacht.

Das fluidische System der Mikro-FIA besteht aus zwei Pumpen, einer Injektionsstelle, einem Reaktionskanal und dem Detektor. Die Ergebnisse der Optimierungen dieser Bestandteile sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Die Hauptkomponenten des in dieser Forschungsarbeit beschriebenen Systems sind zwei Mikropumpen mit thermopneumatischem Aktor, die von Wego [Weg01] entwickelt wurden. Die Überprüfung der Eignung dieser Pumpen für die Mikro-FIA zeigt, dass für einen praktischen Einsatz die Blasentoleranz und die Toleranz gegenüber Partikeln erhöht werden musste. Diese beiden Optimierungsziele schließen sich jedoch aus, da Filter zum Rückhalten von Partikeln für Blasen einen großen Widerstand darstellen und der Fluss dadurch zum Stillstand kommen kann. Die Filterung muss infolgedessen extern vorgenommen werden. Die Untersuchung der Blasentoleranz der Pumpe macht deutlich, dass die Pumpe das Kriterium für Blasentoleranz, welches Kompressionsverhältnis und Öffnungsdruck der Ventile berücksichtigt, bereits erfüllt, praktisch jedoch keine Blasentoleranz vorhanden ist. Dies legt den Schluss nahe, dass dieses Kriterium für den Mikrobereich nicht ausreicht. Erst durch die Optimierung

der Dynamik der passiven Ventile durch eine erhöhte Vorspannung der Membran und durch die Verringerung des Ventilsitzdurchmessers kann eine erheblich verbesserte Blasentoleranz erzielt werden. Die Robustheit der Pumpe kann durch eine genaue Untersuchung der Form der Pumpkammer und der benetzten Materialien noch weiter erhöht werden. Eine Hydrophilisierung der benetzten Oberflächen würde hier weitere Vorteile bringen. Dies kann Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten sein.

Die Injektionsstelle, die sich nach den Pumpen anschließt und an der sich Reagenz und Probe vereinigen, hat einen großen Einfluss auf die Konstanz der Messwerte. Das Volumen zwischen dem Ausgang der Probenpumpe und der Injektionsstelle muss so gering wie möglich sein. Ein großes Volumen führt zu einer nicht konstanten Basislinie durch Auswaschungen der Probe aufgrund des kontinuierlichen Reagenzstromes. Des Weiteren muss das Ausgangsventil der Probenpumpe einen möglichst geringen Rückfluss aufweisen, da dieser zu einem ausgeprägten Einschwingverhalten der Peaks führt. Ein aktives, dicht schließendes Ventil wäre hier von Vorteil und sollte in weiterführenden Arbeiten entwickelt werden.

In der Reaktionsstrecke nach der Injektion stellt sich eine nicht erwartete effiziente Mischung von Reagenz und Probe ein, weshalb die Reaktionsstrecke sehr kurz gestaltet werden kann. Als Vorteile ergeben sich daraus eine hohe Samplerate und ein sehr geringer Verbrauch von Reagenzien. Für diese effiziente Mischung sorgen Strömungseffekte, die mit der Hilfe von Simulationen des Flusses im Reaktionskanal nachgewiesen werden können. Diese führen dazu, dass in den Krümmungen des Kanals Sekundärströmungen in Form von Doppelwirbeln auftreten. Diese Effekte treten jedoch nur auf, wenn die pulsierend arbeitenden Mikropumpen verwendet werden, da während der Pulse die Strömungsgeschwindigkeit für das Ausbilden dieser Effekte groß genug ist. Die Effizienz der Mischung erhöht sich weiter, wenn die Pumpen mit einer Phasenverschiebung arbeiten, da dann die Berührungsfläche der beiden Fluide erhöht wird, was sich vorteilhaft auf die Diffusion auswirkt. Die durchgeführten Simulationen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten und liefern zusätzlich Detailinformationen über die Strömungseffekte. Durch die numerische Simulation der Strömung im Reaktionskanal ist es möglich, diese Effekte ohne eine aufwendige Messung zu identifizieren, wenngleich die Ergebnisse von numerischen Simulationen immer kritisch zu betrachten sind, was besonders die Berechnung der Diffusion in der durchgeführten Simulation zeigt.

Die fotometrische Detektorzelle, die aus einer LED mit der entsprechenden Wellenlänge und einer Fotodiode besteht, erreicht eine ausreichende Sensitivität und erzeugt kein geschwindigkeitsabhängiges Rauschen. Blasen im Detektor, die durch Ausgasen oder durch Ansaugen immer in das System gelangen können, stellen jedoch ein großes Problem dar. Verbleiben die Blasen im Detektor, so ist das Signal dauerhaft gestört und eine Spülung von Hand wird erforderlich, da die im System befindlichen Pumpen die Blasen nicht entfernen können. Es ist jedoch möglich, in der fluidischen Leiterplattentechnologie, die durch einen Lagenaufbau gekennzeichnet ist, der die dritte Dimension nicht kontinuierlich nutzen kann, eine Detektorzelle zu entwerfen, die unempfindlich gegenüber Blasen ist. Durch Simulation der Strömung

in der Detektorzelle konnten im Rahmen dieser Arbeit ohne die Fertigung von Prototypen Entwürfe von Detektorzellen gefunden werden, die verhindern, dass sich Blasen im Detektor ansammeln. Diese Entwürfe wurden jedoch nicht mehr in Prototypen getestet. Dies sollte in weiterführenden Arbeiten umgesetzt werden. Dabei sind die Splitdesigns und das Design mit Strömungsumlenkung vorzuziehen.

Mit den Prototypen der letzten Optimierungsstufe wurden umfangreiche Messungen zur Charakterisierung des Systems durchgeführt. Die Messungen zeigen, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Reproduzierbarkeit des Pumpvolumens und der Reproduzierbarkeit der Konzentrationsmesswerte besteht. Dieser Zusammenhang ist aus der Theorie der FIA bekannt. Die Charakterisierung der Mikro-FIA macht deutlich, dass bereits mit den Labormustern Konzentrationsmessungen durchführbar sind. Der Messbereich, die Linearität und die Reproduzierbarkeit befinden sich bereits in einem sehr guten Bereich. Diese Parameter sind dabei nicht Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten Optimierungen und können durch Maßnahmen wie Veränderung der Verstärkung der Detektorzelle, Erhöhung der eingestrahlten Lichtintensität oder durch Verlängerung des Lichtweges des Detektors weiter verbessert werden.

Die stark pulsierend arbeitenden Pumpen rufen Artefakte in den Peaks hervor. Die Peaks sind treppenförmig und nicht wie in normalen FIA-Anlagen stetig. Die Konzentrationsmessungen werden durch die Pulsation der Pumpen nicht negativ beeinträchtigt. Vielmehr können spezielle Artefakte in der Peakform zur Diagnose des Systems genutzt werden. So können z.B. ein Rückfluss, eine bewegliche Detektorwand, bewegliche Blasen oder eine nicht abgeschlossene Durchmischung anhand der Peakform erkannt werden.

Man muss jedoch auch feststellen, dass die Prototypen der letzten Optimierungsstufe noch nicht die Robustheit erreicht haben, die für eine kommerzielle Anwendung notwendig wären. So sollte in weiteren Forschungsarbeiten daran gearbeitet werden, die Robustheit des Systems zu erhöhen, d.h. die Toleranz gegenüber Blasen sowohl in den Pumpen als auch in der Detektorzelle zu verbessern. Die Entwürfe und Optimierungen dafür sind bereits in dieser Arbeit erarbeitet, sie sollten umgesetzt und getestet werden.

Ein weiteres Problem stellt die Langzeitstabilität der Pumpen dar. Die Lebensdauer und die Parameterstabilität der Pumpen sind mit bis zu drei Monaten noch zu gering und sollten in weiteren Optimierungen verbessert werden. Die Hauptursache für das Nachlassen der Pumpleistung bzw. für den kompletten Ausfall sind Ablagerungen auf dem Ventilsitz. Diese kommen zustande, da dort das Kupfer der Leiterzüge mit dem Fluid in Kontakt kommt. Eine Abdeckung des Ventilsitzes, wie in dieser Arbeit vorgeschlagen, sollte deshalb unbedingt durchgeführt werden.

Eine weitere Erhöhung der Reproduzierbarkeit der Messungen ist durch die Verbesserung der Reproduzierbarkeit der Förderrate möglich. Dies kann durch Optimierungen an der Pumpe geschehen, es ist aber auch denkbar, Betriebsmodi der Mikro-FIA zu finden, die diese Nachteile eliminieren und unabhängig von der Flussrate sind. Dazu muss eine so große Men-

ge an Probe injiziert werden, dass ein Doppelpeak entsteht. Beide Maxima des Peaks sind zur Auswertung geeignet und nicht von der Förderrate abhängig. Dies ist eine Möglichkeit, ohne aufwendige Optimierungen zu besseren Messergebnissen zu kommen und sollte unbedingt vor den Optimierungen der Pumpe getestet werden.

Zur besseren Handhabbarkeit des Systems bei Vor-Ort-Messungen ist es wünschenswert, auch die benötigten Reagenzien und die Probenaufbereitung in das System zu integrieren. Dafür ist in dieser Arbeit eine Lösungsmöglichkeit entworfen und getestet worden. Die Integration der entworfenen Komponenten in das Gesamtsystem ist ohne großen Aufwand möglich und müsste in weiterführenden Arbeiten durchgeführt werden.

Die bislang erreichte Empfindlichkeit der Mikro-FIA kann durch Maßnahmen am Detektor erhöht werden. Dies ist durch die Verlängerung des Lichtweges, durch Erhöhung der einstrahlten Lichtintensität oder durch die Erhöhung der Verstärkung möglich. Eine weitere Vergrößerung des Messbereiches erhält man durch Anpassung der injizierten Probenmenge. Es ist mit dem hier entwickelten System möglich, die injizierte Menge automatisch an die vorgefundene Konzentration anzupassen. Dazu ist eine Kalibrierkurvenschar für die verschiedenen injizierten Volumina erforderlich. Dieses Verfahren ist nur aufgrund der zwei getrennt steuerbaren Pumpen möglich und stellt eine Innovation auf dem Gebiet der Fließinjektion dar. Der Messbereich der Mikro-FIA wird dadurch erheblich vergrößert.

Die Ergebnisse der vorliegenden Forschungsarbeit zeigen, dass es in der fluidischen Leiterplattentechnologie möglich ist, komplexe Mikrosysteme herzustellen. Probleme, die ein komplexes monolithisches System an die Technologie stellt, konnten überwunden werden. Der Schritt von der Einzelkomponente zum monolithischen System ist erfolgreich vollzogen. Das eröffnet völlig neuartige Anwendungsmöglichkeiten für diese Technologie, die in weiteren Forschungsarbeiten und in Industrieprojekten umgesetzt werden können.





## LITERATURVERZEICHNIS

- [Akk99] Akker, E.: *Convection and diffusion in a micro flow injection system*. Thesis, University of Twente, Enschede, 1999
- [Ana02] Analog Devices [online]: *AD5241/AD5242 Datasheet*. Analog Devices, Norwood, 2002, erhältlich online: [http://www.analog.com/UploadedFiles/Data\\_Sheets/AD5241\\_5242.pdf](http://www.analog.com/UploadedFiles/Data_Sheets/AD5241_5242.pdf), Stand: 08/2002
- [And07] Andus Electronic [online]: *Basismaterial für Leiterplatten, Übersicht über die elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften*. Andus Electronic, Berlin, erhältlich online: <http://www.andus.de/Leiterplatten/Tabellen/Basismaterial.htm>, Stand: 11/2007
- [AR07] Adhesives Research [online]: *Datenblatt ARclear 8154*, Adhesives Research, Glen Rock, erhältlich online: <http://www.adhesivesresearch.com/content/view/138/0/>, Stand: 11/2007
- [Bar05] Bartling, R.: *Optimierung der Fluidik für ein System zur Fließinjektionsanalyse*. Diplomarbeit (Betreuung: S. Gaßmann, L. Pagel), Universität Rostock, 2005
- [BFS<sup>+</sup>02] Broadbendt, H.; Fries, D.; Steimle, G.; Ivanov, S.; Natarajan, S.; Weller, T.: *PCB/MEMS Salinity Analyzer*. Poster presented at the conference for New Horizons for Environmental Analytical Chemistry through Miniaturization and Nanotechnology, 6th Euroconference on Environmental Analytical Chemistry at Peer, Belgium, October 18–22, 2002
- [BHT91] Berger, U.; Herlitze, L.; Tiller H.-J.: Einfluß der Oxidschicht auf feuchtbelastete Cu-Epoxid-Verklebungen. In: *Adhäsion*, 35 (1991), 11, S. 17–24
- [BIF07] Broadbendt, H.; Ivanov, S.; Fries, D.: *PCB-MEMS Environmental Sensors in the Field*. Industrial Electronics Society, IECON 2007, 32st Annual Conference of IEEE, oral presentation, Vigo, Spain, June 4–7, 2007
- [BO06] Bio-chem valve [online]: *Bubble Trap*. Copyright: Bio-chem valve / Omnifit, Rev 0206, 2006, erhältlich online: <http://www.bio-chemvalve.com/bubbletrap.pdf>, Stand: 08/2006
- [Büt94] Büttgenbach, S.: *Mikromechanik*. Stuttgart: Teubner, 1994
- [Cam01] Cammann, K.: *Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendungen und Qualitätssicherung*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag, 2001
- [CL03a] Catchmark, J.M.; Lavalley, G.P.: *Integrated microfluidic, optical and electronic devices and method for manufacturing*. International Patent Nr.: WO 03/035386 A1, May 1., 2003
- [CL03b] Catchmark, J.M.; Lavalley, G.P.: *Integrated microfluidic, optical and electronic devices and method for manufacturing*, US Patent Nr.: US 2003/0096081 A1, May 22., 2003
- [COS06] COSMOS Analysis products [Datei]: *COSMOS FloWorks Fundamentals*. Hilfedatei der Floworks 2006 Installation: C:\Programme\COSMOS Applications\FloWorks\lang\english\Docs\Fundamentals.pdf, 2006
- [Cra03] Crank, J.: *The mathematics of diffusion*. 2nd ed., reprint, Oxford: Oxford University Press, 2003

- [Cus76] Cussler, E.: *Multicomponent diffusion*. Amsterdam: Elsevier, 1976
- [DB66a] Draugelates, U.; Brockmann, W.: Kleben von Buntmetall und Zink. In: *Mitteilungen der Deutschen Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung und Oberflächenbehandlung*, 16 (1966), 17, S. 231–237
- [DB66b] Draugelates, U.; Brockmann, W.: Kleben von Buntmetall, Zink und brüniertem Stahl. In: *Adhäsion*, 10 (1966), 12, S. 483–488
- [DIN 11732] DIN EN ISO 11732: *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Ammoniumstickstoff – Verfahren mittels Fließanalytik (CFA und FLA) und spektrometrischer Detektion*. Norm, Berlin: Beuth, 2005
- [DIN 13395] DIN EN ISO 13395: *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik (CFA und FLA) und spektrometrischer Detektion*. Norm, Berlin: Beuth, 1996
- [DIN 14402] DIN EN ISO 14402: *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Phenolindex mit der Fließanalytik (FLA und CFA)*, Norm, Berlin: Beuth, 1999
- [DIN 14673-1] DIN EN ISO 14673-1: *Milch und Milchprodukte – Bestimmung des Nitrat- und Nitritgehaltes – Teil 1: Verfahren mit Cadmiumreduktion und Spektrometrie*. Norm, Berlin: Beuth, 2004
- [DIN 15681-1] DIN EN ISO 15681-1: *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtposphor mittels Fließanalytik (FLA und CFA) – Teil 1: Verfahren mittels Fließinjektionsanalyse (FLA)*. Norm, Berlin: Beuth, 2005
- [DIN 15682] DIN EN ISO 15682: *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse (CFA und FLA) und photometrischer oder potentiometrischer Detektion*. Norm, Berlin: Beuth, 2002
- [DIN 16264] DIN EN ISO 16264: *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung löslicher Silicate mittels Fließanalytik (FLA und CFA) und photometrischer Detektion*. Norm, Berlin: Beuth, 2004
- [DIN 32645] DIN 32645: *Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze*. Norm, Berlin: Beuth, 1994
- [DIN 38402] DIN 38402: *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung*. Norm, Berlin: Beuth, 1984–2007
- [DIN 53283] DIN 53283: *Prüfung von Metallklebstoffen und Metallklebungen; Bestimmung der Klebfestigkeit von einschnittig überlappenden Klebungen (Zugscherversuch)*. Berlin: Beuth, 1979
- [DIN 55405] DIN 55405: *Verpackung – Terminologie – Begriffe*. Berlin: Beuth, 2006
- [DIN EN 60249-2-5] DIN EN 60249-2-5: *Kupferkaschiertes Basismaterial, Epoxidharz/Glasgewebe*. Norm, Berlin: Beuth, 2001
- [DIN V ENV ISO 13530] DIN V ENV ISO 13530: *Wasserbeschaffenheit – Richtlinie zur analytischen Qualitätssicherung in der Wasseranalytik*. Vornorm, Berlin: Beuth, 1999
- [DKI97] Deutsches-Kupfer-Institut: *Kleben von Kupfer und Kupferlegierungen*. Informationsdruck des DKI, Beratungsstelle für die Verwendung von Kupfer und Kupferlegierungen, Best.Nr.: i.007, Düsseldorf, 1997
- [Doe94] Doerffel, K.: *Analytikum: Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1994

- [Don89] Donatas, S.: *Handbook of pressure sensitive adhesives*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1989
- [EUR02] CITAC/EUROCHEM [online]: *Guide to Quality in Analytical Chemistry*. CITAC/ EUROCHEM, Middlesex, 2002, erhältlich online: <http://www.eurachem.org/guides/CITAC%20EURACHEM%20GUIDE.pdf>, Stand: 12/2007
- [FFB<sup>+</sup>03] Fries, C.; Fries, D.; Broadbent, H.; Steimle, G.; Kaltenbacher, E.; Sassarath, J.: Direct Write Patterning of Microchannels., In: *Proceedings of the First International Conference on Microchannels and Minichannels*, Rochester, NY, USA, April 24–25, 2003
- [FI06] FIALab Instruments [online]: *The Adjustable Path Length FIALab-Z Cell*. FIALab Instruments, Bellvue, 2006, erhältlich online: <http://www.flowinjection.com/Brochures/z-flow-cell.htm>, Stand: 08/2006
- [Fis00] Fischer, W.-J.; Plötner, M.: *Mikrosystemtechnik*. Würzburg: Vogel, 2000
- [Fre88] Fresenius, W.: *Analytiker Taschenbuch*. Band 7, Berlin: Springer, 1988
- [FSB<sup>+</sup>02] Fries, D.; Steimle, G.; Broadbent, H.; Ivanov, S.; Natarajan, S.; Cardenas, A.; Janowiak, M.; Weller, T.; Benson, R.; Fu, J.: *Maskless Lithographic PCB/Laminate MEMS for Marine Sensing Systems*. 35th International Symposium on Microelectronics. International microelectronics and Packaging society. IMAPS 2002 Conference, Denver Co (USA), September 4–6, 2002
- [FTDI06a] Future Technology Devices International Ltd. [online]: *D2XX Programmers Guide*. Future Technology Devices International Ltd., Glasgow, 2006, erhältlich online: <http://www.ftdichip.com/Documents/ProgramGuides/D2XXPG34.pdf>, Stand: 11/2007
- [FTDI06b] Future Technology Devices International Ltd. [online]: *MProg 3.0 Manual*. Future Technology Devices International Ltd., Glasgow, 2006, erhältlich online: <http://www.ftdichip.com/Resources/Utilities/MProg.pdf>, Stand: 11/2007
- [Gad05] Gad-El-Hak, M.: *The MEMS Handbook, MEMS Design and Fabrication*. Boca Raton: CRC Press, 2005
- [Gas06] Gaßmann, S.: *Mikro-Fließinjektionsanalyse in Leiterplattentechnologie*. „MIKRO-POWER“ Regionalkonferenz zu Mikrotechnologie-Potenzialen und Aus- und Weiterbildungsstrategien in M-V, Rostock, 5. – 6. April 2006
- [GGP05a] Götze, H.; Gaßmann, S.; Pagel L.: *Design and Testing of an static laminar diffusion mixer with convective cross mixture based on PCB technology*. Micromechanics Europe 2005, Göteborg, Sweden, pp. 334–337, 2005
- [GGP05b] Götze, H.; Gaßmann, S.; Pagel, L.: *Entwicklung und Vergleich auf Leiterplatten-technologie basierender statischer Mikromischer*, MST Kongress 2005, Freiburg, Germany, S. 689–692 (D01), 2005
- [GIP07a] Гассманн, Ш.; Ибендорф, И.; Пагель Л.: Осуществление проточно-инжекционного анализа с помощью технологий печатных плат, журнал *Микро- и наносистемная техника*, 4 (2007), стр. 10–13

- [GIP07b] Gaßmann, S.; Ibendorf, I.; Pagel, L.: Realization of a flow injection analysis in PCB technology. In: *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 133, Nr. 1, (2007), pp. 231–235
- [GJ04] Gaßmann, S.; Jülich, W.-D.: *Mikrofluidsysteme in PCB-Technologie und ihre Einsatzmöglichkeiten bei der Technologieplattform CONFIRMATEC*. Conference BioCon Valley – Life Science for the Future 2004, Rostock, 8. – 9. September, 2004
- [GLO06] GLOBAL FIA [online]: *FLA Tutorial*. Global FIA Inc., Fox Island, 2006, erhältlich online: <http://www.globalfia.com/>, Stand: 07/2006
- [GLO99] GLOBAL FIA INC [online]: *Self-Purging Bubble Removal Standpipe*. Global FIA Inc., Fox Island, 1999, erhältlich online: <http://www.globalfia.com/downloads/debubbler.pdf>, Stand: 12/2007
- [Glu05] Glück, M.: *MEMS in der Mikrosystemtechnik*. Stuttgart [u.a.]: Teubner, 2005
- [Göt04] Götze, H.: *Entwurf, Realisierung und Erprobung von Mikromischern in Leiterplattentechnologie*. Diplomarbeit (Betreuung: S. Gaßmann, L. Pagel), Universität Rostock, 2004
- [GP05] Gaßmann, S.; Pagel, L.: *Micro FLA in PCB Technology*. Micro System Technologies 2005, Munich, October 5–6, 2005, pp. 594–596
- [GP06a] Gaßmann, S.; Pagel, L.: *Flow-injection analysis in printed-circuit board technology*. 3. Workshop „Chemische und biologische Mikrolabortechnik“, Elgersburg, 21. – 23. Februar 2006
- [GP06b] Gaßmann, S.; Pagel, L.: *Micro flow injection analysis in PCB technology*. ACTUATOR 2006, 10th International Conference on New Actuators, June 14–16, 2006, Bremen, Germany, pp. 281–284
- [GP06c] Gaßmann, S.; Pagel, L.: *FLA system realized in fluidic PCB technology*. MME 2006, Micromechanics Europe 2006, 17. Workshop on micromachining, micro mechanics and micro systems, Southampton, UK, September 3–5, 2006
- [GP07a] Gaßmann, S.; Pagel, L.: *Printed Circuit Boards in Micro Fluidic Applications*. 1. China SMT Forum 2007, Shanghai, China, March 22–23, 2007
- [GP07b] Gaßmann, S.; Pagel, L.: *Mikro-Fließ-Injektions-Analyse in Leiterplattentechnologie*. 12. Symposium Maritime Elektronik, Rostock, 8. – 10. Oktober 2007
- [GP08] Gassmann, S.; Pagel, L.: *Printed Circuit Boards in Micro Fluidic Applications*. ACTUATOR 2008, 11th International Conference on New Actuators, June 9–11, 2008, Bremen, Germany, pp. 230–233
- [Gräb99] Gräber, M.: *Entwicklung einer Technologie für fluidische Mikrosysteme auf Basis der Leiterplattentechnologie*. Dissertation, Universität Rostock, 1999
- [Gün94] Günzel, H.: *Analytiker Taschenbuch*. Band 12, Berlin: Springer, 1994
- [Habe97] Habenicht, G.: *Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*. Berlin: Springer, 1997
- [Han06] Hansen E.H. [online]: *FLA database*. FIAlab Instruments, Bellevue, 2006, erhältlich online: <http://www.flowinjection.com/>, Stand: 07/2006
- [Hank94] Hanke, H.-J.: *Baugruppenttechnologie der Elektronik: Leiterplatten*. Berlin: Verlag Technik, 1994

- [Hay04] O'Hayre, R.: *Micro scale electrochemistry: Application to fuel cells*. Dissertation, Stanford University, Stanford, 2004
- [HBH<sup>+</sup>03] O'Hayre, R.; Braithwaite, D.; Herman, W.; Lee, S.J.; Fabian, T.; Cha, S.W.; Saito, Y.; Prinz, F.B.: Development of portable fuel cell arrays with printed-circuit technology. In: *Journal of Power Sources*, Vol. 124, Nr. 2, (2003), pp. 459–472
- [Heu91] Heuberger, A.: *Mikromechanik: Mikrofertigung mit Methoden der Halbleitertechnologie*. Berlin: Springer, 1991
- [Hill06] Hilleringmann, U.: *Mikrosystemtechnik: Prozessschritte, Technologien Anwendungen*. Stuttgart [u.a.]: Teubner, 2006
- [Ibe04] Ibendorf, I.: *Realisierung eines Systems zur Fließ-Injektionsanalyse*. Diplomarbeit (Betreuung: S. Gaßmann, L. Pagel), Universität Rostock, 2004
- [ILFA99] ILFA GmbH [online]: *ILFACool Integriertes: Mikrokühlsystem für elektronische Baugruppen*, ILFA GmbH, Hannover, 1999, erhältlich online: <http://www.ilfa.de/download/409/ILFACool.pdf>, Stand: 09/2007
- [Ilg98] Ilgen, H.: *Printed circuit board with feedback controlled internal water cooling*. Industrial Electronics Society, 1998. IECON'98. Proceedings of the 24th Annual Conference of the IEEE, Aachen, August 31 – September 4, 1998, pp. 2348–2349
- [ISO 16265-1] ISO/DIS 16265-1: *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Index von methylenblau-aktiven Substanzen (MBAS) – Schätzung von anionischen oberflächenaktiven Substanzen – Teil 1 – Verfahren mittels Injektions-Fließanalytik (FLA)*. Norm-Entwurf, Berlin, Beuth, 2006
- [ISO 23913] ISO 23913: *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Chrom(VI) – Verfahren mittels Fließanalytik (FLA und CFA) und spektrometrischer Detektion*. Norm, Berlin: Beuth, 2006
- [ISO 3837] ISO 3837: *Flüssige Mineralölzeugnisse; Bestimmung der Kohlenwasserstofftypen; FLA-Verfahren*. Norm, Berlin: Beuth, 1993–1997
- [Jo57] Jost, W.: *Diffusion: Methoden der Messung und Auswertung*. Darmstadt: Steinkopff, 1957
- [KGP05] Köhler, J.M.; Gaßmann, S.; Pagel, L.: *Untersuchungen zur Erzeugung von Mikrofluidsegmenten und ihrer Manipulation in Leiterplatten-Fluidsystemen*. 1. Jahrestagung des Arbeitskreises Mikrosystemtechnik für die Biotechnologie, Schloss Birlinghoven bei Bonn, 20.- 21.Juni, 2005
- [Kin05a] Kintscher, S.: *Optimierung der Klebetechnologie für die Herstellung von fluidischen Mikrosystemen*. Kleiner Beleg (Betreuung: S. Gaßmann, L. Pagel), Universität Rostock, 2005
- [Kin05b] Kintscher, S.: *Entwicklung und Untersuchung von Klebeverfahren für die Herstellung von fluidischen Mikrosystemen*. Studienarbeit (Betreuung: S. Gaßmann, L. Pagel), Universität Rostock, 2005
- [Kin07] Kintscher, S.: *Optimierung einer thermopneumatischen Pumpe in Leiterplattentechnologie*. Diplomarbeit (Betreuung: S. Gaßmann, L. Pagel), Universität Rostock, 2007
- [Kir05] Kirchner, I.: *Optimierung der Elektronik für ein System zur Fließinjektionsanalyse*. Diplomarbeit (Betreuung: S. Gaßmann, L. Pagel), Universität Rostock, 2005



- [Koc06] Kockmann, N.: *Micro Process Engineering*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006
- [KP89] Karlberg, B.; Pacey, G.E.: *Flow Injection Analysis: a practical guide*. Amsterdam: Elsevier, 1989
- [KS56] Kaiser, H.; Specker, H.: Bewertung und Vergleich von Analysenverfahren. In: *Analytische Chemie*, 149 (1956), S. 46–56
- [LA07a] Lachat Instruments [online]: *QUICKCHEM 8500 FLOW INJECTION ANALYSIS SYSTEM*. Produkt Broschüre, Lachat Instruments, Loveland, 2007, erhältlich online: <http://www.lachatinstruments.com/download/brochure/LL012.pdf>, Stand: 11/2007
- [LA07b] Lachat Instruments [online]: *Lachat Instruments Methodendatenbank*. Lachat Instruments, Loveland, 2007, erhältlich online: <http://www.lachatinstruments.com/applications/AppsSearch.asp>, Stand: 11/2007
- [Lär99] Lärütz, C.: *Konzeption, Konstruktion und Realisierung eines mikrofluidischen Supportsystems auf der Basis der Leiterplattentechnologie*. Dissertation, Universität Rostock, 1999
- [Lio07] Lionix B.V. [online]: *MATAS Webseite*. Lionix BV., Enschede, 2007, erhältlich online: <http://www.lionixbv.nl/microfluidics/matass.html>, Stand: 09/2007
- [LP00] Lärütz, C.; Pagel, L.: A microfluidic pH-regulation system based on printed circuit board technology. In: *Sensors and Actuators A*, Vol. 84, Nr. 3, (2000), pp. 230–235
- [LWP02] Landrock, T.; Weicker, M.; Pagel, L.: *Mikrofluidik in Leiterplattentechnologie*. 11. Heiligenstädter Kolloquium, Technische Systeme für Biotechnologie und Umwelt, Heiligenstadt, 30. September – 2. Oktober 2002
- [Mar94] Markert, B.: *Environmental sampling for trace analysis*. Weinheim: Wiley-VCH, 1994
- [MATCH-X07] Match-X Arbeitsgemeinschaft [online]: *MATCH-X Homepage*. VDMA, Frankfurt/Main, 2007, erhältlich online: <http://www.match-x.org>, Stand: 11/2007
- [Mer99] Merkel, T.: *Fluidische Mikrosysteme auf der Basis der Leiterplattentechnologie*. Dissertation, Universität Rostock, 1999
- [Mit03] Mitra, S.: *Sample preparation techniques in analytical chemistry*. Hoboken: Wiley, 2003
- [MR07] Madella, M.; Ramadoss, R.: MEMS-Based Tunable Coplanar Patch Antenna Fabricated Using PCB Processing Techniques. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 17, Nr. 4, (2007), pp. 812–819
- [Ngu04] Nguyen, N.-T.: *Mikrofluidik: Entwurf, Herstellung und Charakterisierung*. Stuttgart [u.a.]: Teubner, 2004
- [NH01] Nguyen, N.-T.; Huang, X.: Miniature valveless pumps based on printed circuit board technique. In: *Sensors and Actuators A*, Vol. 88, Nr. 2, (2001), pp. 104–111
- [OPB95] Oertel, H.; Prandtl, L.; Böhm, M.: *Prandtl – Führer durch die Strömungslehre*. 11., überarb. und erw. Auflage, Braunschweig [u.a.]: Vieweg, 2002

- [Osr02] Osram Opto Semiconductors [online]: *Silizium-PIN-Fotodiode mit erhöhter Blauempfindlichkeit BPW 34 B*. Osram Opto Semiconductors Datenblatt, 2002, erhältlich online: <http://catalog.osram-os.com/>, Stand: 05/2007
- [Pag01] Pagel, L.: *Mikrosysteme, Physikalische Effekte bei der Verkleinerung technischer Systeme*. Weil der Stadt: Schlembach, 2001
- [Pag04] Pagel, L.: *Microfluidic in PCB Technology*. ACTUATOR 2004, 9th International Conference on New Actuators, Bremen, Germany, June 14–16, 2004
- [Pfa07] Pfahl, B.: *Highlights of the 2007 iNEMI Roadmap*. 1. China SMT Forum 2007, Shanghai, China, March 22–23, 2007
- [PG05] Pagel, L.; Gassmann, S.: *Microfluidic Systems in PCB Technology*. Proceedings of The 31st Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (IECON 05), Raleigh, North Carolina, USA, November 6–10, 2005
- [PG07] Pagel, L.; Gassmann, S.: *Flow injection analysis realized using PCBs*, 32st Annual Conference of the IEEE Industrial Engineering Society, Vigo, Spain, June 6–10, 2007
- [Pra65] Prandtl, L.: *Führer durch die Strömungslehre*. 6. Auflage. Braunschweig: Vieweg, 1965
- [PTC97] Patel, K. S.; Tripathi, A. N.; Chikhalikar, S.: Flow injection analysis of iron in rain water with thiocyanate and surfactant. In: *Journal of Automatic Chemistry*, Vol. 19, Nr. 2, (1997), pp. 45–50
- [PWR00] Pagel, L.; Wego, A.; Richter, S.: Mikrofluidik auf Leiterplattenbasis. In: *F&M*, 108 (2000), 9, S. 82–84
- [Reb03] Rebenklau, L.: *Beiträge zum Aufbau und zur Technologie LTCC-basierter mikrofluidischer Bauelemente und Systeme*. Templin: Detert M., 2003
- [RH75] Růžicka, J.; Hansen, E.H.: Flow Injection Analysis, Part I: A new concept of fast continuous flow analysis. In: *Analytica Chimica. Acta*, 78 (1975), pp. 145–157
- [RH88] Růžicka, J.; Hansen, E.H.: *Flow Injection Analysis*. New York: Wiley, 1988
- [Ried93] Riedel Galvano- und Filtertechnik: *Arbeitsvorschrift für die Entfettung S1301*, Riedel Galvano- und Filtertechnik GmbH, Halle/Westfalen, 1993
- [RLW98] Richter, M.; Linnemann, P.; Woias, P.: Robust design of gas and liquid micropumps. In: *Sensors and Actuators A*, Vol. 68, Nr. 1/3, (1998), pp. 480–486
- [Roe04] Röper, M.: *Realisierung eines USB-Interfaces für fluidische Mikrosysteme*. Diplomarbeit (Betreuung: S. Gaßmann, L. Pagel), Universität Rostock, 2004
- [Ruz06] Růžicka, J. [CD Rom]: *Flow Injection Analysis, A Novel Approach to Flow Based micro analytical Techniques*. 3<sup>rd</sup> Edition, FIALab Instruments, Bellevue, 2006
- [SAG<sup>+</sup>04] Schindler-Saefkow, F.; Amiri Jam, K.; Großer, V.; Reichl, H.: *A 3D-Package Technology for Fluidic Applications Based on Match-X*. ACTUATOR 2004, Bremen, June 14–16, 2004
- [Sau07] Sauter AG [online]: *Produktinformation SDX100: Sauters Fein-Differenzdruck-Messumformer in PCB-Technologie*. Pressemitteilung Sauter AG, Basel, 2007, erhältlich online: <http://www.sauter-controls.com/etc/sml/doc/1000/400/1437.File.pdf>, Stand: 11/2007



- [SBF<sup>+</sup>04] Sasahara, J.; Braithwaite, D.; Fabian, T.; Kubota, T.; Kuriyama, N.; Lee, S.J.; O'Hayre, R.; Prinz, F.B.; Saito, Y.; Suzuki, T.: *Fuel cell*. US Patent Application: 20040224190, November 11, 2004
- [Schä97] Schäfer, E.: *Technische Optik – Mathematische und Physikalische Grundlagen* Wiesbaden: Vieweg, 1997
- [Sche03] Scheel, W.: Die deutschen Leiterplattenpioniere, In: *Elektronik* Heft 9/2003, S. 60–61
- [Sche07] Scheel, W.: *The Development of PCB for the Next Decade*. 1. China SMT Forum 2007, Shanghai, China, March 22–23, 2007
- [Sche97] Scheel, W.: *Baugruppenteknologie der Elektronik: Montage*. Berlin: Verlag Technik, 1997
- [Schl99] Schlötter AG: *PRE-ECTH 170 Datenblatt*. Schlötter Galvanotechnik, Geislingen, 1999
- [Schm00] Schmidt, W.: *Optische Spektroskopie*. 2. Auflage, Weinheim [u.a]: Wiley-VCH, 2000
- [Schw95] Schwedt, G.: *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. Stuttgart: Thieme, 1995
- [SIF01] Schütze, J.; Ilgen, H.; Fahrner, W.: An integrated micro cooling system for electronic circuits. In: *IEEE transactions on industrial electronics*, Vol. 48, Nr. 2, (2001), pp. 281–285
- [Sig96] Sigloch, H.: *Technische Fluidmechanik*. 3., vollständig u. überarbeitete und erweiterte Auflage, Düsseldorf: VDI Verlag, 1996
- [SJU<sup>+</sup>96] Svasek, P.; Jobst, G.; Urban, G.; Svasek, E.: Dry film resist based fluid handling components for  $\mu$ Tas. In: *Analytical Methods and Instrumentation*, Special Issue  $\mu$ Tass '96, Basel, Switzerland, 1996, pp. 78–80
- [Sko04] Skoog, D. A.: *Fundamentals of analytical chemistry*. International student edition, Belmont: Brooks/Cole, 2004
- [SL96] Skoog, D. A.; Leary, J.: *Instrumentelle Analytik*. Berlin [u.a.]: Springer, 1996
- [SMW<sup>+</sup>06] Schindler-Saefkow, F.; May, D.; Wunderle, B.; Schacht, R.; Michel, B.: *3D-PCB-Packaging Technology for High Power Applications with Water Cooling*. AC-TUATOR 2006, 10th International Conference on New Actuators, June 14–16, 2006, Bremen, Germany, pp. 293–299
- [Spu87] Spurk, J.: *Strömungslehre: Einführung in die Theorie der Strömungen*. Berlin [u.a.]: Springer, 1987
- [SSAG05] Schindler-Saefkow, F.; Schramm, H.; Amiri Jam, K.; Gaßmann, S.: *3D-PCB-Packaging Technology for Electric and Fluidic Applications*. Micro System Technologies 2005, Munich, October 5–6, 2005, pp. 385–389
- [Sta05] Stawinski, R.: *Entwicklung einer Pumpe auf der Basis von Piezoaktoren*. Diplomarbeit (Betreuung: S. Gaßmann, L. Pagel), Universität Rostock, 2005
- [Str03] Stroppe, H.: *Physik für Studenten der Natur- und Ingenieurwissenschaften*. 12. Auflage, München [u.a.]: Fachbuchverlag Leipzig im Hanser Verlag, 2003
- [SW06] Solid Works Support: *Diffusion rate issue, Call ID 2334*. Solid Works Corporation, Santa Monica CA, 2006

- [SW94] Stevenson D., Wilson I.: Sample preparation for biomedical and environmental analysis. In: *Proceedings of a Chromatographic Society International Symposium on Sample Preparation for Biomedical and Environmental Analysis*. Held July 23–25, 1991, University of Surrey, Guildford, Surrey, United Kingdom; New York: Plenum Press, 1994
- [Teo02] Teofilov, N. [online]: *2D Graph ActiveX Control*. Codeproject, 2003, erhältlich online: [http://www.codeproject.com/miscctrl/ntgraph\\_activex.asp](http://www.codeproject.com/miscctrl/ntgraph_activex.asp), Stand: 08/2007
- [TG07] Toyoda Gosei [online]: *E1S03-AB1A7-02 Datasheet*. Toyoda Gosei, erhältlich online: [http://www.toyoda-gosei.com/led/products/pdf/E1S03\\_xxxxx\\_JEA.pdf](http://www.toyoda-gosei.com/led/products/pdf/E1S03_xxxxx_JEA.pdf), Stand: 05/2007
- [UNF05] University of North Florida [online]: *The Flow Analysis Database*, University of North Florida, erhältlich online: <http://www.fia.unf.edu/>, Stand: 9/2007
- [Val87] Valcarcel, M.: *Flow-injection analysis: principles and applications*. Chichester: Horwood, 1987
- [VZ06] Völklein, F.; Zetterer, T.: *Praxiswissen Mikrosystemtechnik*. Wiesbaden: Vieweg, 2006
- [Wan03] Wannowius, K.J.: *Chemie für Schüler*. Experimentieranleitung, Technische Universität Darmstadt, 2003
- [Weg01] Wego, A.: *Entwicklung einer thermopneumatischen Membranpumpe auf Basis der Leiterplattentechnologie*. Dissertation, Universität Rostock, 2001
- [Win07] Sourceforge [online]: *WinAVR Compiler*. erhältlich online: <http://winavr.sourceforge.net/index.html>, Stand: 08/2007
- [Wis00] Wissink, J.M.: MATAS: A modular assembly technology for hybrid  $\mu$ TAS. In: *MST news*, VDI/VDE\_IT, Vol. 01 (2000), pp. 20–22
- [WPH04] Weicker, M.; Pagel, L.; Hämmerle, M.: *Thermomechanisches Mikroventil mit Zustandsrückmeldung*. Deutsches Patent: DE10250758A1, 2004
- [WPL<sup>+</sup>00] Wissink, J.M.; Prak, A.; Leeuwis, H.; Matemann, R.; Eckhard, F.: *Novel hybrid  $\mu$ TAS using modular assembly technology (MATAS)*. 3rd Round Table on Micro/Nano-Technologies for Space, Noordwijk, The Netherlands, May 15–17, 2000
- [WRP01] Wego, A.; Richter, S.; Pagel, L.: Fluidic microsystems based on printed circuit board technology. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 11, Nr. 5, (2001), pp. 528–531
- [Xu08] Xu, L.: *Realization of a PDA-based control for a Micro Flow Injection Analysis*, Master Thesis (Supervision: S. Gaßmann, L. Pagel), University of Rostock, 2008



## Anhang

### A.1 Programm zur Offline-Auswertung der Daten

Zur Auswertung der Daten, die mit den Prototypen innerhalb dieser Arbeit aufgenommen wurden, wurde ein Programm geschrieben, welches ein einfaches und schnelles Auswerten der Daten ermöglicht. Die Mikro-FIA nimmt in einem sehr feinen Zeitraster (ca. alle 4 ms) die Datensätze auf. Diese hohe Abtastrate wurde gewählt, um Einflüsse der Pumpulsation auflösen und auswerten zu können. Dadurch fallen sehr große Datenmengen an, die z.B. mit konventionellen Tabellenkalkulationsprogrammen wie Excel nicht mehr handhabbar sind. Das Programm erfüllt folgende Funktionen:

- Laden der Datendatei,
- Grafische Anzeige der Daten,
- Einfaches Navigieren in den Daten (Zoom, Pan),
- Platzieren von zwei Cursorsn,
- Anzeigen der aktuellen Werte der Cursor,
- Berechnen des Maximums zwischen den Cursorsn und
- Berechnen der Fläche unter der Kurve zwischen den Cursorsn.

Es handelt sich um ein dialogbasiertes Programm, welches mit Visual C++ 6.0 unter Nutzung der MFC (Microsoft Foundation Classes) erstellt wurde.

Für die umfangreichen Anzeigefunktionen wurde das ActiveX ntgraph von N. Teofilov [Teo02] genutzt, welches Funktionen wie grafische Anzeige der Daten, Zoomen, Verschieben und die Cursorfunktionen bietet.

Im Folgenden soll die Oberfläche dargestellt werden, bevor eine kurze Beschreibung der Funktionen folgt.

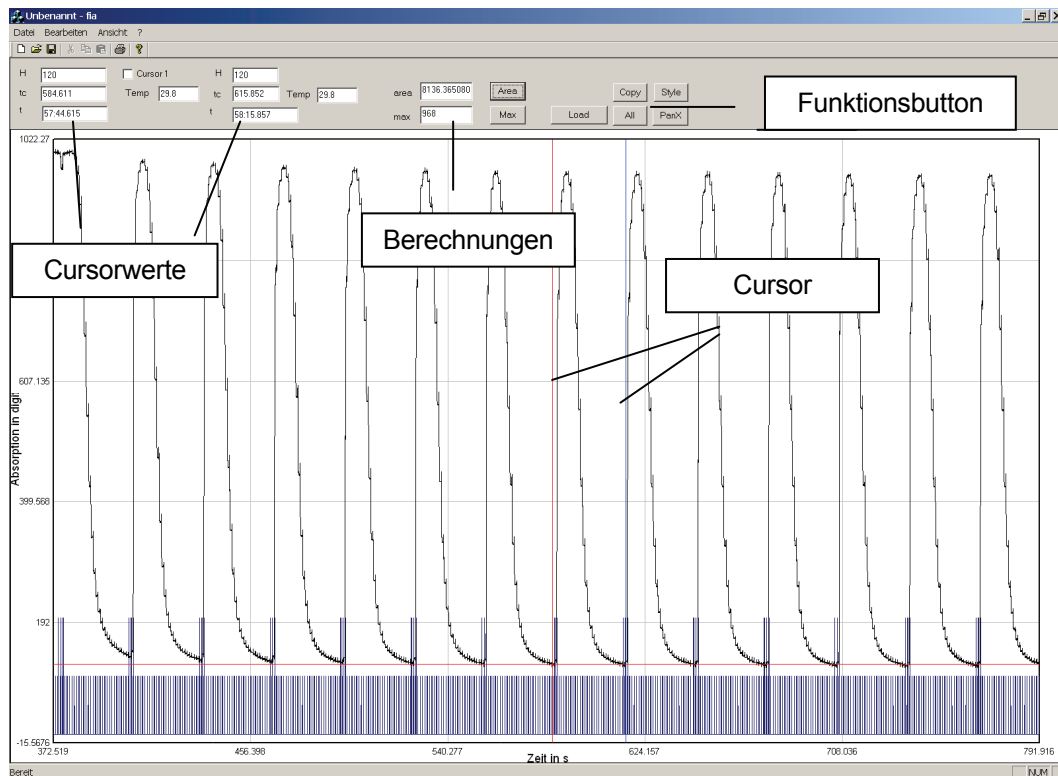


Abbildung A.1: Oberfläche des Auswertungsprogramms

In Abbildung A.1 ist die Oberfläche des Offline-Auswertungsprogramms dargestellt.

Das Laden der vom FIA-Programm abgespeicherten Daten erfolgt mit dem Funktionsbutton „Load“. Die Menüfunktion Datei -> Laden hat keinen Effekt.

In der Mitte befindet sich das Fenster zur Anzeige der Daten. Dort werden der Absorptionswert in digit (schwarze Kurve) und die Pumpaktivität (blaue Kurve) dargestellt. Bei der Pumpaktivität bedeutet ein kleines Rechteck, dass die Reagenzpumpe aktiviert wird, ein großes Rechteck zeigt an, dass die Probenpumpe bestromt wird. Für die Navigation im Datenfenster existieren folgende Möglichkeiten:

- Mit dem Funktionsbutton „All“ werden alle geladenen Daten dargestellt.
- Ein Drücken der linken Maustaste und Ziehen bewirkt ein Zoomen in den ausgewählten Bereich.
- Mit dem Funktionsbutton „PanX“ wird der Zoom-Modus deaktiviert und man kann mit der Maus die Grafik entlang der X-Achse verschieben. Die Beschriftung des Funktionsbuttons ändert sich in „Zoom“. Durch erneutes Drücken des Buttons wird der Zoom-Modus wieder aktiviert.

Durch einen Klick mit der linken Maustaste in den Datenbereich können die Cursor platziert werden. Soll Cursor 1 bewegt werden, so ist das Kontrollfeld im Bereich der Cursor-Wertanzeigen zu aktivieren. Andernfalls wird Cursor 2 bewegt. Im linken oberen Bereich werden die Werte angezeigt, an denen sich die Cursor befinden. Die Bedeutung der Anzeigefelder ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

Tabelle A.1: Bedeutung der Anzeigefelder des Auswerteprogramms

Feld	Bedeutung
H	Höhe des Absorptionswertes in digit
tc	Zeit in Sekunden (stimmt mit Grafik überein)
t	Zeit in Minuten : Sekunden (stimmt mit Wert aus Datei überein)
Temp	Temperatur zum aktuellen Zeitpunkt

Rechts neben den Wertanzeigen der Cursor kann das Maximum zwischen den beiden Cursors angezeigt werden (Feld max). Die Berechnung startet nach Drücken des Buttons „Max“.

Die Fläche unter der Absorptionskurve zwischen den beiden Cursors wird auf Druck auf den Button „Area“ berechnet und im Feld area angezeigt. Die Fläche unter der Kurve wird wie folgt berechnet:

$$A = \sum_{tc1}^{tc2} (V_n - V_{c1}) \cdot (t_{n+1} - t_n) \quad (27)$$

Dabei sind tc1 und tc2 die Zeitwerte der beiden Cursor. N ist die Zählvariable.  $V_{c1}$  ist der Absorptionswert am linken Cursor. Dieser stellt somit die untere Begrenzung der Fläche, die Basislinie dar.  $(t_{n+1} - t_n)$  ist die Zeitdifferenz zum nächsten Messwert.

Der Funktionsbutton „Style“ stellt die Diagrammfarben so dar, dass sie für einen Ausdruck geeignet sind. Dafür wird die Hintergrundfarbe weiß eingestellt und die Absorptionskurve schwarz dargestellt.

Mit dem Funktionsbutton „Copy“ wird das gesamte Diagramm als Bitmap in die Zwischenablage kopiert und kann in anderen Programmen verwendet werden.

Durch einen Doppelklick in den Anzeigebereich wird ein Dialog mit den Eigenschaften der Werteanzeige aufgerufen. Dort kann z.B. die Darstellung der Cursor etc. geändert werden.





# Thesen

1. Die Leiterplattentechnologie ist zur Herstellung einer Mikro-Fließ-Injektions-Analyse (FIA) geeignet. Die Mikro-FIA ist ein monolithisches mikrofluidisches System, welches Elektronik und Fluidik beinhaltet und die Grundlagen des Fluidhandlings wie Fördern, Leiten, Dosieren und Detektieren beherrscht. Andere mikrofluidische Systeme, die diese Anforderungen stellen, sind ebenfalls realisierbar.
2. Die Kombination von Fluidik und Elektronik ist in der fluidischen Leiterplattentechnologie einfach möglich. Die Elektronik kann in Form von oberflächenmontierbaren, durchgesteckten, wie auch vergrabenen Bauteilen auf bzw. in dem Leiterplattenstapel Platz finden.
3. Die Zuverlässigkeit der Verklebungen zwischen den Leiterplatten erhöht sich, wenn diese während des Klebens verpresst und über die Glasübergangstemperatur des im Basismaterial verwendeten Harzes erwärmt werden.
4. Silikonklebstoff, Pressure-Sensitive-Adhesives und Lötstopplack können in der fluidischen Leiterplattentechnologie als Klebstoffe verwendet werden.
5. Für das Dosieren der Probe in den Reagenzstrom ist die Zeit gesteuerte Injektion für die Mikro-FIA in Leiterplattentechnologie geeignet.
6. Strömungseffekte, die durch den pulsierenden Fluss der Pumpen und durch ein zeitversetztes Pumpen hervorgerufen werden, führen zu einer sehr kurzen Reaktionsstrecke und damit zu einer sehr hohen Samplerate und einem sehr geringen Verbrauch an Chemikalien. Diese Strömungseffekte können mit Hilfe von numerischen Simulationen der Strömung und der Diffusion im Reaktionskanal nachgewiesen werden. Die Simulationen stimmen mit den Beobachtungen überein.
7. Die fotometrische Messung des Reaktionsproduktes kann mit Hilfe einer LED mit einer spezifischen Wellenlänge und einer breitbandig empfindlichen Fotodiode erfolgen. Beide Bauelemente lassen sich in die fluidisch-elektronische Mehrebenenleiterplatte integrieren.
8. Die Detektorzelle ist empfindlich gegenüber dem Festsetzen von Blasen. Mittels numerischer Simulation des Strömungsverlaufes in der Detektorzelle können blasentolerante Detektorzellen entworfen werden.

9. Die Temperaturabhängigkeit der Detektorzelle rührt hauptsächlich von der Leuchtdiode her. Die Kompensation kann rechnerisch erfolgen.
10. Die Streulichtabhängigkeit der Detektorzelle kann durch konstruktive Maßnahmen, wie optisches Entkoppeln der Fotodiode von der transparenten Kanalabdeckung, rückseitiges Abdecken der Fotodiode mit lichtundurchlässigem Kleber sowie auch durch eine Modulation des ausgesendeten Lichtes, reduziert werden.
11. Die Empfindlichkeit des Messsystems kann durch Verlängerung des optischen Pfades, durch Erhöhung der eingestrahnten Lichtleistung und durch Erhöhung der Empfindlichkeit des Fotoempfängers vergrößert werden.
12. Die Steuerung der Mikro-FIA mittels eines Programms mit ergonomischer grafischer Oberfläche auf einem Pocket PC führt zu einem komfortabel zu bedienenden portablen Messsystem für Vor-Ort-Messungen.
13. Für die portable Nutzung der Mikro-FIA können Reagenzreservoir und die Filterung der Probe in das System integriert werden.
14. Die Blasentoleranz der verwendeten Pumpen kann durch eine Erhöhung der Vorspannung der Ventilmembran, durch Verkleinerung des Totvolumens und durch Verkleinerung des Ventilsitzes erhöht werden.
15. Die Variation des Pumpvolumens der Mikropumpen ruft aufgrund der Zeit gesteuerten Injektion eine Variation des Konzentrationsmesswertes in gleicher Höhe hervor. Eine hochgenaue Messung der Konzentration benötigt beim FIA-Verfahren eine hochgenau dosierende Pumpe.
16. Konventionelle FIA-Anlagen werden mit Pumpen mit kontinuierlichem Fluss betrieben. Die starke Pulsation der in der Mikro-FIA verwendeten Pumpen hat keinen negativen Einfluss auf das Messergebnis.
17. Die spezielle Form der Messkurven beim Betrieb mit pulsierend arbeitenden Pumpen kann zur Diagnose der Pumpen und der Mischvorgänge im Reaktionskanal genutzt werden.
18. Eine Messung der Konzentration von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ist in einem Bereich von 0,25 mM bis 10 mM mit einer Reproduzierbarkeit von  $\pm 1,8 \%$  bereits mit den hergestellten Prototypen möglich.